EXPRESS

Richard MAUDUIT
Éric WENNER

BTS

Chimie générale

en 30 fiches

comprendre et apprendre facilement

DUNOD

Chimie générale en 30 fiches

Consultez nos parutions sur dunod.com

Richard MAUDUIT
Éric WENNER

Chimie générale en 30 fiches

DUNOD



ISBN 978-2-10-053948-2

Table des matières

Partie 1 : Atomistique

Partie 2 : Grandeurs chimiques et réaction

Partie 3 : Thermodynamique chimique

Partie 4 : Équilibres chimiques

Partie 5 : Généralités sur le dosage d'une espèce chimique

Partie 6 : Acides et bases

Partie 7 : Oxydoréduction

Partie 8 : Composition et traitement des eaux

Partie 9 : Solubilité et précipitation

Partie 10 : Conductimétrie

Partie 11 : Complexation

Partie 12 : Cinétique chimique

Tableau de la classification périodique des éléments

COLONNE →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
GROUPE →	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	VIII	VIII	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	
PÉRIODE ↓ 1	1 H Hydrogène 1,008																	2 He Hélium 4,003
2	3 Li Lithium 6,94	4 Be Béryllium 9,01											5 B Bore 10,81	6 C Carbone 12,01	7 N Azote 14,01	8 O Oxygène 16,00	9 F Fluor 19,00	10 Ne Néon 20,18
3	11 Na Sodium 22,99	12 Mg Magnésium 24,31											13 Al Aluminium 26,98	14 Si Silicium 28,09	15 P Phosphore 30,97	16 S Soufre 32,07	17 Cl Chlore 35,45	18 Ar Argon 39,95
4	19 K Potassium 39,10	20 Ca Calcium 40,08	21 Sc Scandium 44,96	22 Ti Titane 47,88	23 V Vanadium 50,94	24 Cr Chrome 52,00	25 Mn Manganèse 54,94	26 Fe Fer 55,85	27 Co Cobalt 58,93	28 Ni Nickel 58,69	29 Cu Cuivre 63,55	30 Zn Zinc 65,39	31 Ga Gallium 69,72	32 Ge Germanium 72,59	33 As Arsenic 74,92	34 Se Sélénium 78,96	35 Br Brome 79,90	36 Kr Krypton 83,80
5	37 Rb Rubidium 85,47	38 Sr Strontium 87,62	39 Y Yttrium 88,91	40 Zr Zirconium 91,22	41 Nb Niobium 92,21	42 Mo Molybdène 95,94	43 Tc Technétium 98,91	44 Ru Ruthénium 101,1	45 Rh Rhodium 102,9	46 Pd Palladium 106,4	47 Ag Argent 107,9	48 Cd Cadmium 112,4	49 In Indium 114,8	50 Sn Étain 118,7	51 Sb Antimoine 121,8	52 Te Tellure 127,6	53 I Iode 126,9	54 Xe Xénon 131,3
6	55 Cs Césium 132,9	56 Ba Baryum 137,3	57 La Lanthane 138,9	72 Hf Hafnium 178,5	73 Ta Tantale 180,9	74 W Tungstène 183,9	75 Re Rhénium 186,2	76 Os Osmium 190,2	77 Ir Iridium 192,2	78 Pt Platine 195,1	79 Au Or 197,0	80 Hg Mercure 200,6	81 Tl Thallium 204,4	82 Pb Plomb 207,2	83 Bi Bismuth 209,0	84 Po Polonium 210,0	85 At Astate 210,0	86 Rn Radon 222,0
7	87 Fr Francium 223,0	88 Ra Radium 226,0	89 Ac Actinium 227,0															

58 Ce Cérium 140,1	59 Pr Praséodyme 140,9	60 Nd Néodyme 144,2	61 Pm Prométhium 144,9	62 Sm Samarium 150,4	63 Eu Europium 152,0	64 Gd Gadolinium 157,3	65 Tb Terbium 158,9	66 Dy Dysprosium 162,50	67 Ho Holmium 164,9	68 Er Erbium 167,3	69 Tm Thulium 168,9	70 Yb Ytterbium 173,0	71 Lu Lutécium 175,0
90 Th Thorium 232,0	91 Pa Protactinium 231,0	92 U Uranium 238,0	93 Np Neptunium 237,0	94 Pu Plutonium 239,1	95 Am Américium 243,1	96 Cm Curium 247,1	97 Bk Berkélium 247,1	98 Cf Californium 252,1	99 Es Einstenium 252,1	100 Fm Fermium 257,1	101 Md Mendélévium 256,1	102 No Nobélium 259,1	103 Lr Lawrencium 260,1

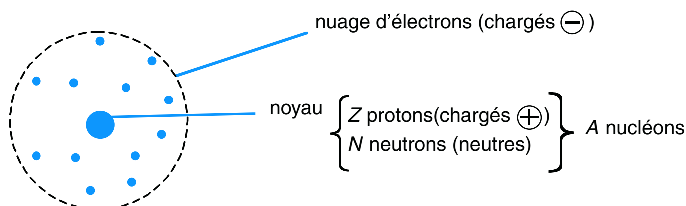
Légende de case : Numéro atomique (6) — Symbole (C) — Nom (Carbone) — Masse atomique de l'élément naturel (12,01)

Métaux — Gaz rares — Non-métaux

FICHE 1

Structure de l'atome

I Composition d'un atome



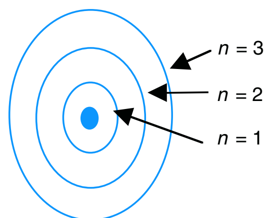
Symbole : ${}^{A}_{Z}X$ X = nom de l'élément chimique

- Z = numéro atomique   et A = nombre de masse
  Un atome étant électriquement neutre, le nombre d'électrons est égal au nombre de protons.
- **anion** = atome ou groupe d'atomes portant une ou plusieurs charge(s) négative(s) (le nombre de charges (–) doit figurer).
- **cation** = atome ou groupe d'atomes portant une ou plusieurs charge(s) positive(s) (le nombre de charges (+) doit figurer).

II Couches et sous-couches électroniques

- **Couches électroniques**

Les électrons se déplacent sur des *couches électroniques*, caractérisées par leur *nombre quantique principal n*.
n = entier positif non nul : n = 1, 2, 3, etc.



Plus n est élevé, plus la couche est éloignée du noyau

- **Sous-couches électroniques**

Chaque couche se subdivise en une ou plusieurs sous-couches, dont la forme est caractérisée par le *nombre quantique secondaire l*.

$$l = \text{entier tel que : } 0 \leqslant l \leqslant n - 1$$

- $l = 0$: sous-couche de type s
- $l = 1$: sous-couche de type p
- $l = 2$: sous-couche de type d

Exemple

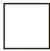
Soit la couche $n = 2$; on a $l = 0$ ou $l = 1$: la couche $n = 2$ est donc constituée de deux sous-couches notées (2s) et (2p).

- **Orientation des sous-couches électroniques**

Une sous-couche est formée de une ou plusieurs orbitales, caractérisées chacune par le *nombre quantique magnétique m*.

$$m = \text{entier tel que : } -l \leqslant m \leqslant +l$$

On peut associer à chaque orbitale une case quantique :


type s
$m = 0$
une orientation


type p
$m = -1$; 0 ou 1
trois orientations


type d
$m = -2$; -1 ; 0 ; 1 ou 2
cinq orientations

- **Spin d'un électron**

Tout électron est caractérisé par son *nombre quantique de spin s* : $\boldsymbol{s = \pm\frac{1}{2}}$.

III Répartition des électrons

- **Règles de remplissage**

Selon la forme de la sous-couche il y a un nombre limité d'électrons.

- sous-couche de type s : 2 électrons maximum
- sous-couche de type p : 6 électrons maximum
- sous-couche de type d : 10 électrons maximum

Tant que Z n'est pas trop élevé, les électrons doivent garnir complètement les sous-couches dans l'ordre suivant :

(1s) (2s) (2p) (3s) (3p) **(4s)** **(3d)** (4p) …

Quelques exceptions existent (l'atome de chrome, par exemple).

- **Configuration électronique :** elle donne la répartition des électrons sur les sous-couches

Exemple de l'atome d'oxygène


$(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^4$

- **Couche de valence :** c'est la dernière couche occupée.

Exemple de l'atome d'oxygène


$(1s)^2$ $\underline{(2s)}^2$ $\underline{(2p)}^4$

- **Répartition des électrons dans les cases quantiques**

Règle : les électrons doivent garnir le plus possible de cases quantiques avec un maximum de 2 par case. L'intérêt des cases quantiques est de déduire le nombre d'électrons célibataires ou appariés

Exemple de l'atome d'oxygène



Atome de potassium

1. Donnez la configuration électronique de l'atome de potassium ($Z = 19$) ; justifiez le fait que le dernier électron a pour nombre quantiques ($n = 4$; $l = 0$; $m = 0$; $s = \frac{1}{2}$).

2. Cet atome possède 20 neutrons ; donnez son symbole.

Solution

1. $(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^6$ $(3s)^2$ $(3p)^6$ $(4s)^1$

Le dernier électron est sur une sous-couche (4s), donc $n = 4$; $l = 0$. $l = 0$ implique que $m = 0$; enfin, pour un électron, $s = \pm\frac{1}{2}$

2. L'élément chimique potassium a pour symbole K.

$Z = 19$; $N = 20$ donc $A = 39$ nucléons d'où : $^{39}_{19}\mathbf{K}$.

Configurations électroniques

1. Donnez la configuration électronique des espèces chimiques indiquées ci-dessous, en précisant à chaque fois la couche de valence et le nombre d'électrons célibataires.
O ($Z = 8$) ; Al ($Z = 13$)

2. Donnez la configuration électronique de l'espèce chimique Cl^-.

Solution

1. Les couches de valence sont soulignées ci-dessous.

O : $Z = 8$ $\quad$ $\mathbf{(1s)^2\ \underline{(2s)^2}\ \underline{(2p)^4}}$

••	••	•	•

(2 électrons célibataires)

Al : $Z = 13$ $\quad$ $\mathbf{(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6\ \underline{(3s)^2}\ \underline{(3p)^1}}$

••	•		

(1 électron célibataire)

2. Cl : $Z = 17$ $\quad$ $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6\ (3s)^2\ (3p)^5$

Cl⁻ : $17 + 1 = 18$ électrons : $\mathbf{(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6\ (3s)^2\ (3p)^6}$

Probabilité de présence d'un électron

On peut montrer que la probabilité p de présence en un point d'un électron appartenant à une sous-couche (1s) ne dépend que de sa distance r au centre du noyau et du numéro atomique Z de l'atome considéré. On a :

$p = K \times r^2 \times e^{\left(\frac{-2\times Z\times r}{a_0}\right)}$ avec K = constante et $a_0 = 52{,}9 \times 10^{-12}$ m.

Déterminez la valeur de r pour laquelle la probabilité de trouver l'électron est la plus grande dans le cas de l'atome d'hydrogène ($Z = 1$).

Solution

$Z = 1$ donc $p = K \times r^2 \times e^{\left(\frac{-2\times r}{a_0}\right)}$; p maximale si $\left(\frac{dp}{dr}\right) = 0$

Or $\left(\frac{dp}{dr}\right) = K \times 2 \times r \times e^{\left(\frac{-2\times r}{a_0}\right)} + K \times r^2 \times \left(\frac{-2}{a_0}\right) \times e^{\left(\frac{-2\times r}{a_0}\right)}$.

$\left(\frac{dp}{dr}\right) = 0$ équivaut à : $\cancel{K} \times \cancel{2} \times \cancel{r} \times \cancel{e^{\left(\frac{-2\times r}{a_0}\right)}} = \cancel{K} \times \cancel{r^2} \times \left(\frac{\cancel{2}}{a_0}\right) \times \cancel{e^{\left(\frac{-2\times r}{a_0}\right)}}$

Il reste : $\boldsymbol{r = a_0 = 52{,}9 \times 10^{-12}\ m}$.

FICHE 2

Niveaux d'énergie

I Ondes et photons

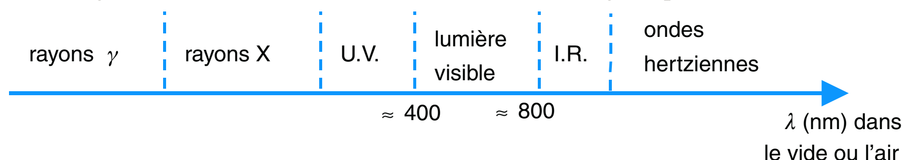
Une radiation électromagnétique correspond à la propagation de particules appelées photons. Toute radiation électromagnétique est caractérisée par sa fréquence ν (unité S.I. : le hertz (Hz)).

Une radiation électromagnétique est également caractérisée par sa longueur d'onde λ (unité S.I. : le mètre (m)) et par sa célérité c (= sa vitesse) qui dépendent du milieu de propagation.

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Dans le vide, vitesse d'un photon = $c_0 \approx 3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans l'air, la vitesse d'un photon est proche de c_0.

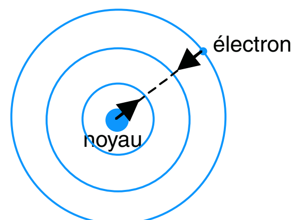
On distingue différentes familles de radiations électromagnétiques :



Énergie d'un photon (en Joule (J)) = $h \times \nu = \dfrac{h \times c}{\lambda}$ avec h = constante de Planck = $6{,}63 \times 10^{-34}$ J · s.

Souvent, l'énergie est exprimée en électron-volt (eV) : 1 eV = $1{,}6 \times 10^{-19}$ J.

II Énergie d'un électron



Noyau et électron sont en interaction : l'électron possède donc une énergie E, qui dépend de la distance électron-noyau. On peut montrer que : $E < 0$.

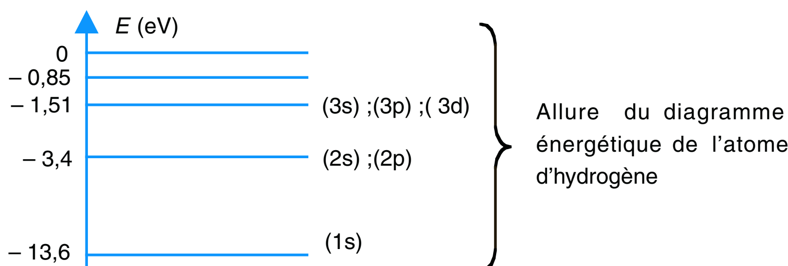
Plus l'électron se trouve sur une sous-couche éloignée, plus l'interaction est faible et donc plus $|E|$ est faible.

- **Quantification de l'énergie**

Les électrons se trouvent sur des sous-couches, donc à des distances bien déterminées du noyau : E ne prend que des valeurs bien déterminées. L'énergie E est quantifiée.

- **Diagramme énergétique**

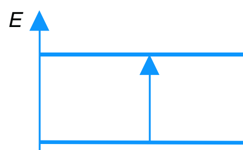
Les niveaux d'énergie permis peuvent se représenter graphiquement. E dépend des nombres quantiques n et l (voir fiche 1), mais il existe des cas particuliers où E ne dépend que de n (exemple : l'hydrogène)



La plupart du temps, un atome est dans son état fondamental, qui est l'état pour lequel les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas ; autrement, l'état de l'atome est appelé *état excité*.

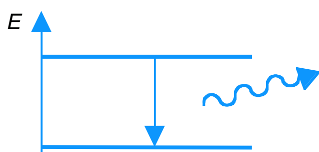
III Bilans d'énergie

Lorsqu'un atome reçoit **exactement** la quantité d'énergie permettant à un de ses électrons de la couche de valence de passer à un niveau d'énergie supérieure, il y a *transition électronique*.



La durée de l'état excité est toujours très brève

Lors du retour à un niveau d'énergie inférieur, la transition électronique se fait par **émission d'un photon**, qui est émis avec l'énergie perdue par l'atome.



photon de longueur d'onde λ

Un atome cherche toujours à retrouver son état fondamental.

IV Énergie de première ionisation

C'est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour qu'un électron de la couche de valence puisse quitter l'atome ; l'atome devient alors un ion. L'électron n'étant plus en interaction avec le noyau, il doit donc atteindre le niveau d'énergie $E = 0$. L'éventuel surplus d'énergie que possède l'électron est de l'énergie cinétique.

Atome de sodium

1. Le spectre d'émission de l'atome de sodium possède une raie intense dont la longueur d'onde λ est mesurée égale à 589,3 nm.

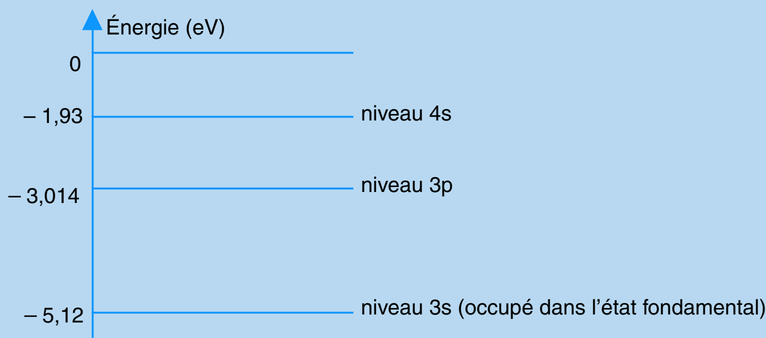
1.1. Calculez l'énergie d'un photon de longueur d'onde $\lambda = 589{,}3$ nm. (Le résultat sera exprimé en joule puis en électron-volt).

1.2. À l'aide du diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'électron externe de l'atome de sodium, indiquez à quelle transition de l'électron externe correspond la raie d'émission $\lambda = 589{,}3$ nm

2. L'atome de sodium étant dans son état fondamental, un photon de longueur d'onde $\lambda = 496$ nm peut-il être absorbé ?

3. Déterminez l'énergie d'ionisation E_i de l'atome de sodium à partir de son état fondamental.

Donnée : diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'électron externe de l'atome de sodium :



Solution

1.1. $E = \dfrac{6{,}63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{8}}{589{,}3 \times 10^{-9}} = 3{,}4 \times 10^{-19}\ \text{J} = \mathbf{2{,}1\ eV}$

1.2. transition 3p $\longrightarrow$ 3s car l'électron doit perdre une énergie de 2,1 eV

2. Énergie du photon $= E = \dfrac{h \times c}{\lambda} = \dfrac{6{,}63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{8}}{496 \times 10^{-9}} = 2{,}5$ eV ; en cas d'absorption, l'électron aurait alors une énergie de : $-5{,}12 + 2{,}5 = -2{,}62$ eV : état d'énergie impossible.
3. E_i : énergie pour que l'électron subisse la transition 3s $\longrightarrow$ 0 : $E_i = 5{,}12$ eV.

Atome d'hydrogène

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la relation :
$E_n = -\dfrac{A}{n^2}$ où n est un nombre entier naturel non nul et $A = 13{,}6$ eV
1. Quelle est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène en eV ?
2. Un atome d'hydrogène passe de l'un quelconque des états excités tels que $n > 2$, à l'état $n = 2$. Au cours de chaque transition possible, une radiation est émise, l'ensemble des radiations émises constituant la série de Balmer.
Montrez que la longueur d'onde λ (en mètres) de l'une quelconque des radiations de cette série peut s'écrire sous la forme : $\dfrac{1}{\lambda} = R_H \times \left(\dfrac{1}{2^2} - \dfrac{1}{n^2}\right)$
Explicitez R_H en fonction de A, h et c. Calculez R_H dans le système international.
3. Déterminez à quelle transition correspond la radiation (H_α) de la série de Balmer de longueur d'onde $\lambda_1 = 656$ nm.

Solution

1. E_i = énergie pour que l'électron subisse la transition $n = 1 \rightarrow 0$: $\boldsymbol{E_i = 13{,}6}$ **eV**.
2. Énergie du photon émis

$$= \frac{h \times c}{\lambda} = E_n - E_2 = -\frac{A}{n^2} - \left(-\frac{A}{2^2}\right) = A \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right).$$

On déduit la relation demandée avec $R_H = \dfrac{A}{h \times c}$: $\boldsymbol{R_H = 1{,}1 \times 10^7}$ **S.I**.

3. On a : $\dfrac{1}{\lambda_1} = R_H \times \left(\dfrac{1}{2^2} - \dfrac{1}{n^2}\right)$; on déduit $n = 3$. La radiation (H_α) correspond donc à la **transition** $\boldsymbol{n = 3 \longrightarrow n = 2}$.

FICHE 3

Liaison covalente

I La classification périodique

La classification périodique classe les éléments chimiques par famille, chaque famille correspondant à des propriétés chimiques voisines. La masse des éléments augmente progressivement au fur et à mesure que l'on se déplace vers le bas du tableau.

une colonne = **une famille**

une ligne = **une période**

IA IIA IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

H He
Li Be B C N O F Ne
Na Mg Al Si P S Cl Ar

éléments de transition

alcalins, alcalino-terreux, chalcogènes, halogènes, gaz rares

Les atomes d'une *même famille* ont une *couche de valence analogue*, ce qui explique leurs propriétés chimiques voisines.

Exemple

famille des halogènes : couche de valence en $\underline{(ns)}^2\underline{(np)}^5$

F $Z = 9\ (1s)^2\ \underline{(2s)}^2\ \underline{(2p)}^5$

Cl $Z = 17\ (1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6\ \underline{(3s)}^2\ \underline{(3p)}^5$

Br $Z = 35\ (1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6\ (3s)^2\ (3p)^6\underline{(4s)}^2(3d)^{10}\underline{(4p)}^5$

Couches de valence :
alcalins : $(ns)^1$; alcalino-terreux : $(ns)^2$; gaz rares : $(ns)^2(np)^6$

II Représentation de Lewis

Les électrons de valence conditionnent le comportement d'une espèce chimique. Dans la représentation de LEWIS, *on ne représente que les électrons de valence*.
Un électron célibataire est représenté par un point : •
Une paire d'électrons est représentée par un tiret : —

Exemples

atome d'azote
$(1s)^2\underline{(2s)^2}\underline{(2p)^3}$



Lewis : |N (avec trois électrons célibataires •)

ion chlorure
$(1s)^2(2s)^2(2p)^6\underline{(3s)^2}\underline{(3p)^{5+1}}$



Lewis : $|\overline{\underline{Cl}}|^{\ominus}$

Représentation de Lewis pour l'atome de carbone : • C • (avec quatre électrons célibataires •)

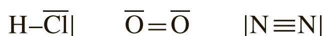
III Règle de l'octet

Les espèces chimiques *existantes* ont tendance à acquérir une *couche de valence analogue à celle des gaz rares*, ce qui revient le plus souvent à posséder un *octet d'électrons* (8 électrons) sur la couche de valence. Certaines espèces chimiques ne cherchent à acquérir que 2 électrons sur leur couche de valence (exemple : l'hydrogène)

IV Liaison covalente

Pour acquérir une structure analogue à celle des gaz rares, un atome peut mettre en commun un ou plusieurs de ses électrons avec des électrons appartenant à d'autres atomes.
Liaison covalente : mise en commun de 2 électrons, chaque électron appartenant à un atome différent A••B.
A et B liés par une liaison covalente   notation : A–B
Possibilités de liaisons doubles ou triples   A=B   A≡B

Exemples

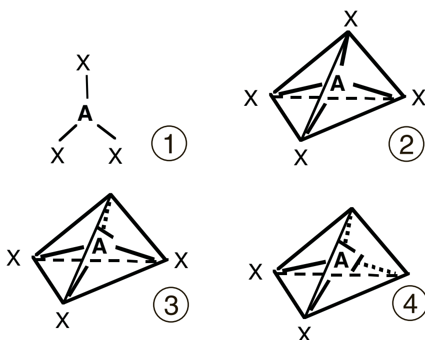


Remarque : la paire d'électrons liant a parfois tendance à être attirée par l'un des 2 atomes : on dit que cet atome est plus électronégatif que l'autre.

V Géométrie des édifices chimiques

Soit A l'atome central d'un édifice chimique. Soit m le nombre d'atomes X auquel A est lié (par des paires d'électrons liants). Soit p le nombre de paires d'électrons non liant portés par A.
La géométrie de l'édifice chimique est telle que les $(m + p)$ paires d'électrons ou groupes de paires d'électrons s'orientent selon des directions les plus éloignées possibles les unes des autres. La structure est alors notée : AX_mE_p
Quelques structures classiques :

Structure	Géométrie
AX_2	Linéaire
AX_3	Triangulaire ①
AX_4	Tétraédrique ②
AX_3E_1	Pyramidale à base triangulaire ③
AX_2E_2	Coudée ④

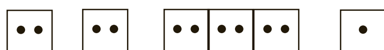


Atome de sodium

Le numéro atomique de l'élément sodium est $Z = 11$.
1. Donnez sa configuration électronique à l'état fondamental. Placez les électrons dans les cases quantiques.
2. Précisez la place de l'élément sodium dans la classification périodique. À quelle famille chimique appartient-il ? Quel ion donne-t-il facilement ? Justifiez.
3. L'énergie de première ionisation de cet élément vaut 5,14 eV. Une radiation de longueur d'onde λ = 201,9 nm permet-elle la première ionisation de cet atome pris dans son état fondamental ? Si oui calculez l'énergie cinétique de l'électron éjecté.

Solution

1. $(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^6$ $(3s)^1$



2. L'élément sodium appartient à la 1ère colonne de la classification ; il appartient à la famille des alcalins (couche de valence en $\underline{(ns)}^1$).
En perdant un électron, l'atome de sodium a sa couche de valence qui satisfait la règle de l'octet : il se transforme donc en ion Na^+

3. L'énergie du photon est $E = \dfrac{h \times c}{\lambda} = \dfrac{6{,}63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{201{,}9 \times 10^{-9}} = 9{,}84 \times 10^{-19}$ J

Donc $E = 6{,}15$ eV $> 5{,}14$ eV : l'atome de sodium subit une ionisation ; l'électron part avec l'énergie cinétique E_C telle que :

$$\boldsymbol{E_C = E - E_i = 6{,}15 - 5{,}14 = 1{,}01 \text{ eV}}.$$

Géométrie de la molécule d'eau

1. Écrivez la structure électronique des trois atomes suivants : H ($Z = 1$) ; O ($Z = 8$) et placez les électrons dans les cases quantiques. Déduisez la représentation de Lewis de ces atomes.
2. Écrivez une formule de Lewis de la molécule d'eau.
3. Écrivez la formule AX_mE_p (formule de Gillespie) de la molécule d'eau.
4. Dessinez la molécule d'eau en respectant les angles des liaisons entre les atomes.

Solution

1.

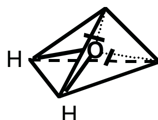
Configuration électronique	Répartition des électrons dans les cases quantiques	Formule de Lewis
H $\underline{(1s)}^1$	[•]	H•
O $(1s)^2\underline{(2s)}^2\underline{(2p)}^4$	[••] [•][•][•]	•$\overline{\underline{\text{O}}}$•

2.

Formule de Lewis
H• •$\overline{\underline{\text{O}}}$• •H ou H–$\overline{\underline{\text{O}}}$–H

3. Il s'agit d'une structure : AX_2E_2 (A représente l'atome d'oxygène).

4. La molécule est coudée.



FICHE 4

Les cristaux

I Généralités

Cristal : assemblage régulier d'une ou plusieurs espèces chimiques identiques (atomes ; ions ; molécules).
Maille : volume de cristal, qui, lorsqu'il est répété dans les trois dimensions de l'espace, permet d'obtenir le cristal tout entier.
3 structures classiques (sur les 14 existantes) :

maille c.f.c. (cubique faces centrées)	maille c.c. (cubique centrée)	maille h.c. (hexagonale compacte)
a		c a

Dans ces schémas, chaque sphère de rayon R représente une même espèce chimique (leur taille étant réduite par soucis de clarté du schéma)
Paramètres caractéristiques d'un cristal : paramètres géométriques de la maille.

- multiplicité = z = nombre de sphères par maille.
- coordinence = nombre de sphères en contact avec chaque sphère.
- compacité C de la structure = $\dfrac{\text{volume occupée par les sphères dans une maille}}{\text{volume de la maille}}$

Comme $C < 100\ \%$, il existe des lacunes dans la maille, qui sont, soit des sites tétraédriques, soit des sites octaédriques.

II Les structures classiques

- **La structure c.f.c. :** $z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$; coordinence = 12 (empilement de type ab_ab_...)

Contacts entre les sphères : les sphères sont tangentes selon la diagonale de chaque face : $a \times \sqrt{2} = 4 \times R$
Sites tétraédriques : les sites tétraédriques (T) se trouvent au centre des petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$.
Sites octaédriques : les sites octaédriques (O) se trouvent au milieu des arêtes et au centre du cube.

- **La structure h.c. :** $z = 2 \times \left(6 \times \frac{1}{6}\right) + 3 + \left(2 \times \frac{1}{2}\right) = 6$; coordinence = 12 (empilement de type abc_abc...).
- **La structure cc :** $z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + 1 = 2$.

Contacts entre les sphères : les sphères sont tangentes selon la diagonale principale : $a \times \sqrt{3} = 4 \times R$.

III Les différents cristaux

- **Les cristaux métalliques** sont des assemblages réguliers d'atomes (en toute rigueur, d'ions positifs baignant dans un gaz d'électrons), la cohésion du cristal étant assurée par des interactions électrostatiques attractives entres cations et électrons.
- **Les cristaux ioniques** sont des assemblages réguliers d'ions. En général, les anions, plus gros que les cations, correspondent aux sphères et les cations se trouvent dans les sites tétraédriques ou octaédriques. La cohésion du cristal est assurée par des interactions électrostatiques *globalement attractives* entres les ions.
- **Les cristaux moléculaires** sont des assemblages réguliers de molécules, la cohésion du cristal étant assurée par des interactions attractives de Van der Waals.

Cristal métallique de structure cfc

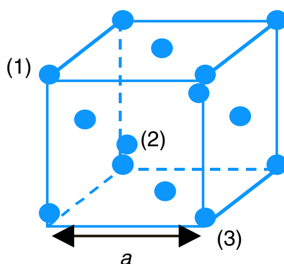
Le métal calcium cristallise dans le système Cubique Faces Centrées.

Données : $M(\text{Ca}) = 40{,}1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; rayon atomique du calcium $= r_a = 197{,}4$ pm ; nombre d'Avogadro $N_A = 6{,}02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$.

1. Représentez une maille du cristal métallique.
2. Calculez le nombre z d'atomes présents dans une maille.
3. Soit a, la longueur de l'arête d'une maille ; exprimez la valeur de a en fonction du rayon atomique du calcium (r_a). Calculez a.
4. Exprimez la masse volumique ρ du métal calcium en fonction de z, de a, du nombre d'Avogadro N_A, et de la masse molaire M(Ca)
5. Les atomes sont assimilables à des sphères de volume $V = \frac{4}{3} \times \pi \times r_a^3$. Montrez que la compacité vaut $C = 0{,}74$.

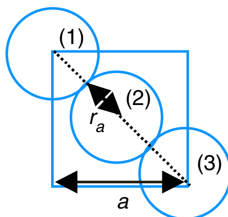
Solution

1.



2. $z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = \mathbf{4}$

3.



Les atomes sont tangents selon la diagonale de chaque face : $a \times \sqrt{2} = 4 \times r_a$ donc

$$\mathbf{a} = \frac{4 \times r_a}{\sqrt{2}} = \mathbf{558\ pm}.$$

4. $\rho = \frac{m}{V}$; V = volume de la maille $= a^3$; $m = z\times$ (*masse d'1 atome*) $= z \times \frac{M(\text{Ca})}{N_A}$

donc

$$\rho = \frac{z \times M(\text{Ca})}{N_A \times a^3} = \mathbf{1\ 530\ kg \cdot m^{-3}}$$

5. $C = \dfrac{\text{vol. occupé par les sphères dans une maille}}{\text{vol. de la maille}} = \dfrac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_a^3}{a^3}$.

Or, $r_a = a \times \dfrac{\sqrt{2}}{4}$; $C = \dfrac{16}{3} \times \pi \times \dfrac{\left(\frac{a \times \sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \dfrac{\pi}{3} \times \dfrac{(\sqrt{2})^3}{4} = \mathbf{0{,}74}$.

Cristal métallique de structure hc

Le titane cristallise sous deux formes allotropiques Ti_α et Ti_β. Le Ti_α correspond à un empilement d'atomes de type hexagonal compact .

Données : M(Ti) = 48 g·mol^{-1} ; nombre d'Avogadro $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}.

1. Sachant que $a = 413{,}5 \times 10^{-12}$ m et que $\dfrac{c}{a} = 2 \times \sqrt{\dfrac{2}{3}}$, calculez le volume V de cette maille. On rappelle que la surface d'un hexagone régulier de paramètre a est donnée par $S_{\text{hexagone}} = a^2 \times \dfrac{\sqrt{3}}{2}$.

2. Une maille hexagonale compacte comporte 6 atomes. Calculez la masse volumique $\rho(Ti_\alpha)$ du titane α ; justifiez alors l'utilisation du titane dans l'aéronautique.

Donnée : masse volumique du fer : 7 870 kg·m^{-3}.

Solution

1. Le volume V de la maille est (surface de base × hauteur) soit :

$$V = a^2 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times c = a^3 \times \sqrt{2} = \mathbf{10 \times 10^{-29}\ m^3}.$$

2. $\rho = \dfrac{m}{V}$ avec $m = z \times (masse\ d'1\ atome) = z \times \dfrac{M(\text{Ti})}{N_A}$ et $V = a^3 \times \sqrt{2}$.

$$\rho = \frac{z \times M(\text{Ca})}{N_A \times a^3 \times \sqrt{2}} = \mathbf{4\,800\ kg \cdot m^{-3}}.$$

Puisque Ti est bien moins dense que Fe, son utilisation dans le domaine aéronautique se trouve alors justifiée.

FICHE 5

Réaction chimique

I Quantité de matière

- **Définition**

Un échantillon contenant N entités élémentaires identiques (atomes, ions, électrons...) est tel que sa quantité de matière n est : $\boxed{n = \frac{N}{N_A}}$ (n s'exprime en mol). $N_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1} est la constante d'Avogadro.

- **Quantité de matière et masse molaire**

La masse molaire M d'une espèce chimique est la masse d'une mole de cette espèce. Elle s'exprime habituellement en g · mol^{-1} (en kg · mol^{-1} dans le S.I.)

- La masse molaire atomique : masse d'une mole d'atomes.
- La masse molaire moléculaire : masse d'une mole de molécules.

Exemple

$M_{C_2H_6O} = 2 \times M_C + 6 \times M_H + M_O = (2 \times 12) + (6 \times 1) + 16$
$= 46\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- La masse m (kg) et la quantité de matière n (mol) d'une espèce chimique de masse molaire M (kg · mol^{-1}) sont reliées par : $\boxed{n = \frac{m}{M}}$

- **Quantité de matière et volume molaire**

Pour les gaz uniquement, le volume occupé par une mole de gaz est le volume molaire noté V_m (en m^3 · mol^{-1}). À une température T et une pression P données, tous les gaz ont le même V_m (loi d'Avogadro-Ampère).
On calculera V_m en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$ soit, pour $n = 1$ mol : $V_m = \frac{RT}{P}$ avec T en K et P en Pa.

Exemple

À 0 °C et sous 101 325 Pa (Conditions Normales de Température et de Pression ou CNTP) :

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8{,}314 \times 273}{101\,325} = 22{,}4 \times 10^{-3}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 22{,}4\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Le volume V occupé par n moles de gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression, est : $V = nV_\text{m}$ soit : $\boxed{n = \frac{V}{V_\text{m}}}$

II Concentration

- **Soluté et solvant :** un solvant est un liquide qui dissout une espèce chimique. L'espèce dissoute est le soluté. On obtient une solution (dite aqueuse si le solvant est l'eau).
- **Concentration molaire :** l'unité S.I. de la concentration molaire est : $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (l'unité usuelle est : $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
- La concentration molaire C d'une solution est : $\boxed{C = \frac{n}{V}}$

  où n est la quantité de matière dissoute (en mol) du soluté et V le volume de la solution obtenue.
- La concentration molaire d'une espèce A (quantité de matière n_A) présente dans un volume V de solution est notée [A] (ou C_A) : $\boxed{[\text{A}] = \frac{n_\text{A}}{V}}$
- **Concentration massique :** l'unité S.I. de la concentration massique est : $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (l'unité usuelle est : $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).
- La concentration massique C_m d'une solution est : $\boxed{C_m = \frac{m}{V}}$

  où m est la masse de soluté présente dans le volume V de solution obtenue. Puisque $m = n \times M$ alors $\boxed{C_\text{m} = M \times C}$.

III Avancement

- **Équation-bilan**

Elle traduit la réaction associée à la transformation chimique étudiée. On écrit :



$$\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \ldots = \alpha'_1 P_1 + \alpha'_2 P_2 + \ldots$$

R_1, R_2, ... sont les réactifs ; P_1, P_2, ... sont les produits.
Le symbole « = » sera employé si la réaction peut se faire dans le sens direct (de gauche à droite) et dans le sens inverse (de droite à gauche).
Les nombres stœchiométriques α_1, α_2,..., α'_1, α'_2,... sont ajustés de façon à assurer la conservation des éléments et la conservation de la charge électrique.
La réaction est dite quasi-totale si au moins un des réactifs est entièrement consommé (réactif limitant) : le symbole « = » est remplacé par « $\longrightarrow$ ».

- **Avancement d'une réaction**

C'est la grandeur notée ξ (se lit « ksi »), en mol, égale à 0 à $t = 0$ (début de la réaction) et qui augmente au cours de la réaction (dans le sens direct). On calcule les quantités de matière restantes, consommées ou formées grâce à ξ. En notant $\left(n_{\mathrm{R}_i}\right)_0$, $\left(n_{\mathrm{P}_i}\right)_0$ les quantités de matière (en mol) du réactif R_i et du produit P_i à l'instant $t = 0$ et n_{R_i}, n_{P_i} celles à l'instant t, alors :

$$\xi = \frac{(n_{\mathrm{R}_i})_0 - n_{\mathrm{R}_i}}{\alpha_i} = \frac{n_{\mathrm{P}_i} - (n_{\mathrm{P}_i})_0}{\alpha'_i}$$

Donc à t : $\boxed{n_{\mathrm{R}_i} = (n_{\mathrm{R}_i})_0 - \alpha_i\,\xi}$ et $\boxed{n_{\mathrm{P}_i} = (n_{\mathrm{P}_i})_0 + \alpha'_i\,\xi}$

Si, à la date t, $\alpha_1\xi$ mol de R_1 sont consommées alors $\alpha_2\xi$ mol de R_2 sont consommées et $\alpha'_1\xi$ mol de P1 avec $\alpha'_2\xi$ mol de P_2 sont formées.
La construction d'un tableau d'avancement est détaillée dans le premier exercice.

Fer et solution acide

On fait réagir une masse $m = 0{,}24$ g de fer en poudre avec un volume $V_1 = 50$ mL de solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ + Cl^-) de concentration molaire $C_1 = 0{,}10\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Le gaz hydrogène se dégage et on le recueille sur une cuve à eau. On mesure son volume V_2 alors que la pression est $P = 101\,000$ Pa et la température $\theta = 19$ °C.

1. Établissez un tableau d'avancement de la réaction chimique étudiée. Quel est le réactif limitant de la réaction supposée totale ?

2. Calculez le volume V_2 de dihydrogène formé.

3. Quel volume V' de solution d'acide chlorhydrique à la concentration C_1 faudrait-il verser sur la masse m de fer pour que les réactifs soient dans les proportions stœchiométriques ?

Donnée : $M_{\mathrm{Fe}} = 55{,}8\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

Solution

• La première étape consiste à écrire l'équation-bilan de la réaction en indiquant pour chaque espèce son état physique en indice : (s) si solide, (g) si gazeux, (l) si liquide et (aq) si l'espèce est en solution aqueuse.

• Dans la deuxième étape, on calcule les quantités de matière présentes à l'instant initial $t = 0$ afin de remplir la deuxième ligne du tableau :

Pour la solution d'acide chlorhydrique, $[H_3O^+] = C_1$ donc $\left(n_{H_3O^+}\right)_0 = C_1 \times V_1$ $= 0{,}10 \times 50 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol ; $(n_{Fe})_0 = \dfrac{m_{Fe}}{M_{Fe}} = \dfrac{0{,}24}{55{,}8} = 4{,}3 \times 10^{-3}$ mol.

• Puis, on construit le tableau d'avancement (les ions chlorure sont spectateurs) :

	$Fe_{(s)}$ +	$2H_3O^+_{(aq)}$ ⟶	$Fe^{2+}_{(aq)}$ +	$H_{2(g)}$ +	$2H_2O$
quantités initiales (mol)	$4,3 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	0	0	excès
quantités à t en fonction de ξ	$4,3 \times 10^{-3} - \xi$	$5,0 \times 10^{-3} - 2\,\xi$	ξ	ξ	excès
quantités finales (mol)	$4,3 \times 10^{-3} - \xi_{max}$	$5,0 \times 10^{-3} - 2\,\xi_{max}$	ξ_{max}	ξ_{max}	excès

• On cherche ensuite la valeur maximale ξ_{max} de l'avancement qui annule une des quantités finales des deux réactifs :

Pour $Fe_{(s)}$: $4{,}3 \times 10^{-3} - \xi_{max} = 0$ soit : $\xi_{max} = 4{,}3 \times 10^{-3}$ mol.

Pour $H_3O^+_{(aq)}$: $5{,}0 \times 10^{-2} - 2\xi_{max} = 0$ soit : $\xi_{max} = \dfrac{5{,}0 \times 10^{-3}}{2} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol.

• On choisit alors la plus petite valeur de ξ_{max} : $2{,}5 \times 10^{-3}$ mol (de façon qu'il n'apparaisse pas de quantité de matière négative dans l'état final).
La dernière ligne du tableau se réécrit :

quantités finales (mol)	$1,8 \times 10^{-3}$	0	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	excès

La quantité de matière n_{Fe} de fer consommée vaut ξ_{max} et la masse de fer consommée est : $\boldsymbol{m_{Fe}} = n_{Fe} \times M_{Fe} = \xi_{max} \times M_{Fe} = \mathbf{0{,}14\ g}$. Il en reste donc 0,10 g (réactif en excès).

2. Le volume V_2 de gaz récupéré est : $V_2 = (n_{H_2})_{formé} \times V_m = \xi_{max} \times V_m$.

Le volume molaire dans les conditions de l'expérience est : $V_m = \dfrac{RT}{P} = \dfrac{8{,}314 \times (273+19)}{101\ 000} = 24\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$. On en déduit : $\mathbf{V_2 = 6{,}0 \times 10^{-2}\ L}$ (60 mL).

3. Les réactifs $Fe_{(s)}$ et $H_3O^+_{(aq)}$ sont dans les proportions stœchiométriques s'ils sont introduits dans des quantités proportionnelles aux nombres stœchiométriques de la réaction. L'équation-bilan indique, qu'à chaque instant, la quantité de matière d'ions H_3O^+ qui réagit est deux fois plus grande que la quantité de matière de fer.
Les réactifs sont donc dans les proportions stœchiométriques si :

$$\left(n_{H_3O^+}\right)_0 = 2(n_{Fe})_0$$

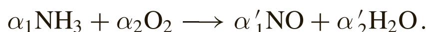
C'est-à-dire : $C_1 V' = 2(n_{Fe})_0$ soit : $V' = \dfrac{2(n_{Fe})_0}{C_1} = \mathbf{8{,}6 \times 10^{-2}\ L}$ (86 mL).
Les quantités de matière de fer et d'ions hydronium sont alors nulles ensemble à la fin de la réaction.

Oxydation de l'ammoniac

Soit la réaction en phase gazeuse, considéré comme totale, entre l'ammoniac NH_3 et le dioxygène O_2 conduisant à du monoxyde d'azote NO et à de la vapeur d'eau. Équilibrez l'équation de la réaction.

Solution

On écrit :



$$\alpha_1 NH_3 + \alpha_2 O_2 \longrightarrow \alpha'_1 NO + \alpha'_2 H_2O\,.$$

La conservation de l'élément azote N donne : $\alpha_1 = \alpha'_1$.
La conservation de l'élément hydrogène H s'écrit : $3\alpha_1 = 2\alpha'_2$.
La conservation de l'élément oxygène O impose : $2\alpha_2 = \alpha'_1 + \alpha'_2$.
On exprime en fonction de α_1 les 3 autres nombres stœchiométriques :

$$\alpha'_1 = \alpha_1\ ;\ \alpha'_2 = \frac{3}{2}\alpha_1 \text{ et } \alpha_2 = \frac{\alpha_1}{2} + \frac{3\alpha_1}{4} = \frac{5\alpha_1}{4}\,.$$

En prenant $\alpha_1 = \mathbf{4}$, on a : $\alpha_2 = \mathbf{5}$; $\alpha'_1 = \mathbf{4}$; $\alpha'_2 = \mathbf{6}$ donc :



$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \longrightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$$

Dissolution du sel de Mohr

Le sel de Mohr est un solide ionique de formule statistique $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2{,}6\,H_2O$. Un expérimentateur introduit une masse $m = 1{,}137$ g de sel de Mohr dans une fiole jaugée de 250 mL qu'il complète avec de l'eau distillée.

1. Écrivez l'équation de cette dissolution supposée totale.

2. Calculez la concentration molaire C_0 de la solution obtenue et celle des ions présents en solution.

Solution

1. L'équation de la dissolution dans l'eau s'écrit :



$$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2{,}6H_2O_{(s)} \longrightarrow 2\,NH^+_{4(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,SO^{2-}_{4\,(aq)} + 6H_2O$$

Le solvant eau disperse les ions NH_4^+, Fe^{2+} et SO_4^{2-} présents dans le solide ionique après sa dislocation.

2. La concentration molaire de la solution est par définition : $C = \dfrac{n}{V}$ où n est la quantité de matière apportée de sel de Mohr : $n = \dfrac{m}{M}$. La masse molaire M du sel de Mohr est $M = \left(2 \times M_{(NH_4)}\right) + M_{Fe} + \left(2 \times M_{(SO_4)}\right) + \left(6 \times M_{H_2O}\right)$.

$$M = (2 \times 18) + (55{,}8) + (2 \times 96{,}1) + (6 \times 18) = 392\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Donc :

$n = \dfrac{1{,}137}{392{,}0} = 2{,}901 \times 10^{-3}$ mol et $\boldsymbol{C} = \dfrac{2{,}901 \times 10^{-3}}{250 \times 10^{-3}} = \mathbf{1{,}16 \times 10^{-2}mol\cdot L^{-1}}$.

Dans le tableau d'avancement ne figure pas le solvant H_2O (très large excès).

	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2,\,6\,H_2O_{(s)} \longrightarrow$	$2\,NH^+_{4(aq)}$ +	$Fe^{2+}_{(aq)}$ +	$2\,SO^{2-}_{4(aq)}$
quantités initiales (mol)	$2{,}901 \times 10^{-3}$	0	0	0
quantités finales (mol)	0	$2 \times 2{,}901 \times 10^{-3}$	$2{,}901 \times 10^{-3}$	$2 \times 2{,}901 \times 10^{-3}$

Les concentrations molaires des ions dans la solution, après dissolution, sont :

$[\mathbf{NH_4^+}] = \dfrac{2 \times n}{V} = 2 \times C = \mathbf{2{,}32 \times 10^{-2}mol\cdot L^{-1}}$; $[\mathbf{Fe^{2+}}] = \dfrac{n}{V} = C = \mathbf{1{,}16 \times 10^{-2}mol\cdot L^{-1}}$; $[\mathbf{SO_4^{2-}}] = \dfrac{2 \times n}{V} = 2 \times C = \mathbf{2{,}32 \times 10^{-2}mol\cdot L^{-1}}$.

FICHE 6

Enthalpie standard

I État standard

- **État standard d'un constituant**

Il est défini pour la pression standard notée $p^0 = 1$ bar ($1{,}0 \times 10^5$ Pa) à une **température *T* à préciser**. Ci-dessous est précisé l'état standard des constituants intervenant dans une réaction dans différentes situations :

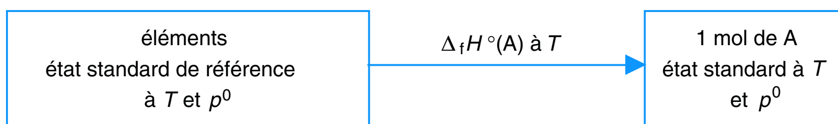
- Pour un gaz pur ou en mélange : le gaz parfait sous p^0 et T.
- Pour une phase condensée (liquide ou solide) dans un mélange : corps pur (liquide ou solide) sous p^0 et T.

- **État standard de référence d'un élément**

C'est l'état standard de l'état physique le plus stable à la température T (il dépend aussi du type de structure à l'état solide).
Pour les éléments H, O, N, Cl, l'état standard de référence est celui du corps simple gazeux, quelque soit T.
Pour le carbone, l'état standard de référence est celui du graphite, quelque soit T.

II Enthalpie standard de formation

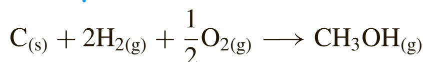
L'enthalpie standard de formation est l'enthalpie de la réaction (réelle ou non) de formation d'une mole de l'espèce chimique A dans son état standard à la température T à partir de ses éléments dans leur état standard de référence à la température T sous p^0. On la note $\Delta_f H^\circ(\text{A})$ en précisant la température T.



Les enthalpies de formation standard de certains corps sont fournies dans des tables de données thermodynamiques à la température $T = 298$ K (25 °C).

Conséquence : L'enthalpie standard de formation des corps simples dans leur état standard de référence à la température T est nulle quelque soit T.

Exemple



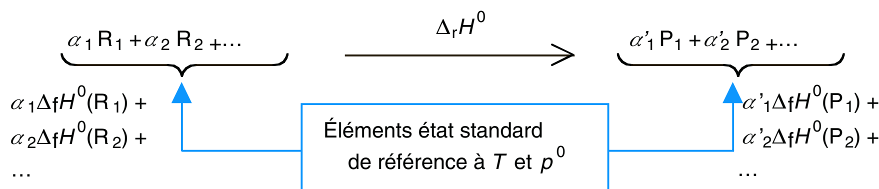
$$C_{(s)} + 2H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CH_3OH_{(g)}$$

$\Delta_f H^0(CH_3OH_{(g)}) = -201\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III Enthalpie standard de réaction

- **Expression en fonction des enthalpies de formation**

Soit la réaction d'équation-bilan à T où tous les corps sont dans leur état standard en formant un système chimique fermé (pas d'échange de matière avec le milieu extérieur au système) :



À T, l'enthalpie standard, notée $\Delta_r H^0$, de la réaction peut se calculer à l'aide des enthalpies standard de formation pour obtenir **la loi de Hess** :

$$\Delta_r H^0 = \left[(\alpha'_1 \Delta_f H^0(P_1) + \ldots) - (\alpha_1 \Delta_f H^0(R_1) + \ldots)\right]$$

- Si $\Delta_r H^0 > 0$: la réaction est **endothermique** (chaleur reçue par le système).
- Si $\Delta_r H^0 < 0$: la réaction est **exothermique** (chaleur cédée par le système).
- Si $\Delta_r H^0 \approx 0$: la réaction est **athermique**.

La valeur de $\Delta_r H^0$ ne dépend que de T. Elle est liée à la chaleur de réaction à pression constante (*cf.* fiche 8).

Remarque : il est d'usage d'attribuer le nom de la réaction à l'enthalpie standard de réaction de la réaction (on parle d'enthalpie standard de combustion...).

Outre l'utilisation de la loi de Hess pour calculer $\Delta_r H^0$, si la réaction étudiée est une combinaison linéaire d'autres réactions, alors $\Delta_r H^0$ est la même combinaison linéaire des différentes enthalpies de réaction (*cf.* exercice : reformage du méthane).

- **Influence de la température**

Il est possible de calculer l'enthalpie standard de réaction à la température T_2 connaissant l'enthalpie standard de réaction à la température T_1 à condition de connaître les capacités thermiques molaires standard notées C_P^0 des constituants de la réaction. En général, C_P^0 est fonction de T.

- Si aucun des constituants ne change d'état physique entre T_1 et T_2 alors :

$$\Delta_r H^0_{T_2} = \Delta_r H^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left[\left(\alpha'_1 C_P^0(P_1) + \ldots \right) - \left(\alpha_1 C_P^0(R_1) + \ldots \right) \right] dT.$$

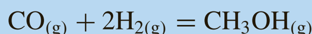
  Il s'agit de la loi de Kirchoff sous sa forme intégrale.

> **Remarque importante :**
>
> Si $(T_2 - T_1)$ reste faible, alors $\Delta_r H^0_{T_2} \approx \Delta_r H^0_{T_1}$ (le terme intégral est négligeable) : c'est l'approximation d'**Ellingham**.

- Si au moins un des constituants change d'état physique entre T_1 et T_2 il est alors nécessaire de faire intervenir l'enthalpie standard de changement d'état de chaque constituant concerné.

Synthèse du méthanol

On considère la réaction de synthèse du méthanol :



$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} = CH_3OH_{(g)}$$

Calculez l'enthalpie standard de réaction à 298 K.

Données thermodynamiques à 298 K sous $p^0 = 1$ bar :

	$CO_{(g)}$	$CH_3OH_{(g)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ·mol^{-1})	–110,6	–201,0

Solution

L'enthalpie standard de réaction se calcule à partir des enthalpies standard de formation des constituants de la réaction (loi de Hess). À 298 K :

$$\Delta_r H^0 = \left[\Delta_f H^0(CH_3OH_{(g)})\right] - \left[\Delta_f H^0(CO_{(g)}) + 2 \times \Delta_f H^0(H_{2(g)})\right]$$

Or, $\Delta_f H^0(H_{2(g)}) = 0$ par définition. Le calcul donne :

$$\Delta_r \boldsymbol{H^0} = -201 - (-110{,}6) = \mathbf{-90{,}4 kJ \cdot mol^{-1}} < \mathbf{0}$$

La réaction est exothermique dans le sens direct.

Reformage du méthane

Le gaz naturel, d'abord désulfuré, subit les réactions de reformage qui s'effectuent en deux étapes, le reformage primaire et le reformage secondaire.
Une des réactions essentielles impliquée dans le reformage primaire est :



$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \qquad (1)$$

1. Calculez l'enthalpie standard de formation de $H_2O_{(g)}$ à 298 K.
2. Calculez l'enthalpie standard de réaction à 298 K de la réaction (1). Commentez son signe.
Données thermodynamiques à 298 K sous $p^0 = 1$ bar :

	$CO_{(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$H_{2(g)}$	$CH_{4\,(g)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ·mol⁻¹)	–110,6	–285,8	0	–74,9

$\Delta_{vap} H^0(H_2O)$
40,7 (kJ·mol⁻¹)

Solution

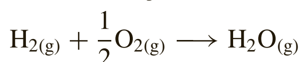
1. Pour calculer $\Delta_f H^0(H_2O_{(g)})$ à 298 K, on tient compte de la vaporisation de $H_2O_{(l)}$ dont l'enthalpie standard de vaporisation à 298 K est donnée.
Écrivons :



$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta_f H^0(H_2O_{(l)}) = -285{,}8 \text{ kJ·mol}^{-1}$$



$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta_r H^0 = \Delta_{vap} H^0(H_2O_{(l)}) = 40{,}7 \text{ kJ·mol}^{-1}$$



$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$$

La dernière équation est obtenue en additionnant les deux précédentes et correspond la réaction de formation de $H_2O_{(g)}$; il en résulte que l'enthalpie standard de formation de $H_2O_{(g)}$ est :

$$\Delta_f H^0(H_2O_{(g)}) = \Delta_f H^0(H_2O_{(l)}) + \Delta_{vap} H^0(H_2O_{(l)})$$

Soit $\mathbf{\Delta_f H^0(H_2O_{(g)})} = -285{,}8 + 40{,}7 = \mathbf{-245{,}1\ kJ·mol^{-1}}$.

2. Pour la réaction (1) à 298 K, l'enthalpie standard de réaction, notée $\Delta_r H^0$ est, d'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \left[\Delta_f H^0(CO_{(g)}) + 3 \times \Delta_f H^0(H_{2(g)})\right] - \left[\Delta_f H^0(CH_{4(g)}) + \Delta_f H^0(H_2O_{(g)})\right]$$

$\mathbf{\Delta_r H^0} = -110{,}6 - (-74{,}9 - 245{,}1) = \mathbf{209{,}4\ kJ·mol^{-1}} > 0$, donc la réaction (1) est endothermique dans le sens direct.

FICHE 7

Enthalpie libre standard

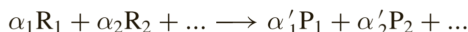
I Entropie standard de réaction

- **Entropie**

La grandeur entropie, notée S, est d'autant plus grande pour un système que l'état de désordre de ce système est grand. L'entropie est une fonction d'état.
Le troisième principe de la thermodynamique (ou principe de Nernst) stipule que l'entropie de tout corps pur cristallisé est nulle à 0 K.

- **Entropie standard de réaction**

Soit la réaction d'équation-bilan à T, où tous les corps sont dans leur état standard en formant un système chimique fermé :



$$\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + ... \longrightarrow \alpha'_1 P_1 + \alpha'_2 P_2 + ...$$

L'entropie standard de cette réaction est notée $\Delta_r S^0$ et sa valeur ne dépend que de la température. L'unité SI de $\Delta_r S^0$ est : $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. On écrit :

$$\boxed{\Delta_r S^0 = [\alpha'_1 S^0(P_1) + \ldots] - [\alpha_1 S^0(R_1) + \ldots]},$$

où S^0 représente l'entropie standard molaire des constituants à T (fournies dans les tables de données thermodynamiques).

Remarque importante

Le signe de $\Delta_r S^0$ dépend principalement des nombres stœchiométriques des espèces gazeuses de la réaction lorsqu'il y en a.
- Si $\Sigma\alpha'_{i\text{ espèces gazeuses}} > \Sigma\alpha_{i\text{ espèces gazeuses}}$, alors $\Delta_r S^0 > 0$: la réaction augmente le désordre du système chimique.
- Si $\Sigma\alpha'_{i\text{ espèces gazeuses}} < \Sigma\alpha_{i\text{ espèces gazeuses}}$ alors $\Delta_r S^0 < 0$: la réaction diminue le désordre du système chimique.

- **Influence de la température**

L'entropie standard de réaction à la température T_2 peut se calculer à l'aide des capacités thermiques molaires standard C_P^0 des constituants de la réaction, à condition de connaître l'entropie standard de réaction à la température T_1.



- Si aucun des constituants ne change d'état physique entre T_1 et T_2, alors :

$$\Delta_r S^0_{T_2} = \Delta_r S^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left[\left(\alpha'_1 C^0_{\mathrm{P}}(\mathrm{P}_1) + \ldots\right) - \left(\alpha_1 C^0_{\mathrm{P}}(\mathrm{R}_1) + \ldots\right)\right] \frac{\mathrm{d}T}{T}.$$

(Relation de Kirchoff sous forme intégrale).
Si $(T_2 - T_1)$ reste faible, alors le terme intégral est négligeable : on retrouve l'approximation d'**Ellingham**.

- Si un des constituants change d'état physique, il faut tenir compte de l'entropie standard de changement d'état, $\frac{\Delta H^0_T}{T}$, où T est la température de changement d'état et ΔH^0_T l'enthalpie standard de changement d'état.

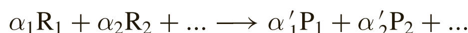
II Enthalpie libre de formation

- **Enthalpie libre**

On définit la fonction enthalpie libre G d'un système par : $G = H - T \times S$. L'enthalpie libre est une fonction d'état.

- **Enthalpie libre standard de réaction**

Soit la réaction d'équation-bilan à T où tous les corps sont dans leur état standard et forment un système chimique fermé :



$$\alpha_1 \mathrm{R}_1 + \alpha_2 \mathrm{R}_2 + \ldots \longrightarrow \alpha'_1 \mathrm{P}_1 + \alpha'_2 \mathrm{P}_2 + \ldots$$

L'enthalpie libre standard de cette réaction est notée $\Delta_r G^0$; sa valeur ne dépend que de la température. L'unité SI de $\Delta_r G^0$ est : $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$.
On calcule généralement $\Delta_r G^0$ en appliquant la formule :

$$\boxed{\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0}$$

Remarque : dans le cadre de l'approximation d'Ellingham ($\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ indépendants de la température si aucun changement d'état physique n'est observé sur l'intervalle de température $[T_1, T_2]$), $\Delta_r G^0$ est une droite affine de coefficient directeur : $-\Delta_r S^0$.
On peut également calculer $\Delta_r G^0$ par les enthalpies libres de formation $\Delta_f G^0$ des constituants de la réaction.

- **Utilisation de $\Delta_r G^0$**

La connaissance de la valeur de $\Delta_r G^0$ et de son signe permet :

- de savoir si la réaction étudiée conduit à un état d'équilibre du système chimique ou bien à une réaction quasi-totale dans le sens direct ($\Delta_r G^0 \ll 0$) ou quasi-inexistante dans le sens direct ($\Delta_r G^0 \gg 0$), et ce d'un point de vue thermodynamique (l'aspect cinétique n'est pas pris en compte).
- de calculer la constante d'équilibre K^0 d'un système chimique par la relation :

$$\boxed{\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0}$$

L'expression de la constante d'équilibre est : $K^0 = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)}$
Cet aspect sera développé plus particulièrement dans la fiche « équilibres chimiques ».

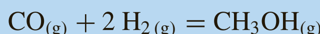
- **Température d'inversion**

C'est la température, notée T_i pour laquelle $\Delta_r G^0 = 0$, donc :

$$\boxed{T_i = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} \quad \text{et} \quad K^0 = 1}$$

Synthèse du méthanol

On considère l'équilibre chimique d'équation-bilan :



$$CO_{(g)} + 2\,H_{2\,(g)} = CH_3OH_{(g)}$$

L'enthalpie standard de la réaction à 298 K vaut – 90,4 kJ·mol^{-1}.

1. Calculez l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de la réaction à 298 K. Son signe était-il prévisible ?
2. Calculez l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de la réaction à 298 K.
3. Calculez la constante d'équilibre K_0 à 298 K.
Données thermodynamiques à 298 K sous $p^0 = 1$ bar :

	$CO_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$CH_3OH_{(g)}$
S^0 (J · K^{-1} · mol^{-1})	198	131	240

Constante des gaz parfaits :
$R = 8{,}31$ J·K^{-1}· mol^{-1}.

Solution

1. On calcule l'entropie standard de réaction, à 298 K par :

$$\Delta_r S^0 = [S^0(CH_3OH_{(g)})] - [S^0(CO_{(g)}) + 2 \times S^0(H_{2(g)})]$$

Le calcul donne : $\mathbf{\Delta_r S^0} = 240 - (198 + (2 \times 131)) = \mathbf{-220\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} < 0$.
Le signe négatif était effectivement prévisible puisque la réaction directe (synthèse du méthanol) produit 1 mole de CH_3OH gazeux à partir de 3 moles de gaz. Cette dimi-



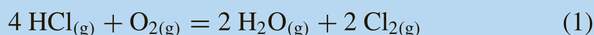
nution du nombre de moles de gaz diminue le désordre, confirmant le signe négatif de $\Delta_r S^0$.

2. L'enthalpie libre standard de réaction est calculée en utilisant la relation, à 298 K :
$\boldsymbol{\Delta_r G^0} = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0 = -90{,}4 - (298 \times -220 \times 10^{-3}) = \boldsymbol{-24{,}8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}$.

3. La constante d'équilibre K^0 à 298 K est obtenue en posant :
$\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0$, ce qui donne $\boldsymbol{K^0} = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)} = 2{,}3 \times 10^4$. La valeur de K^0 indique que l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

Procédé Deacon

Il s'agit d'un procédé de fabrication du dichlore par oxydation catalytique du chlorure d'hydrogène. La réaction mise en jeu est :



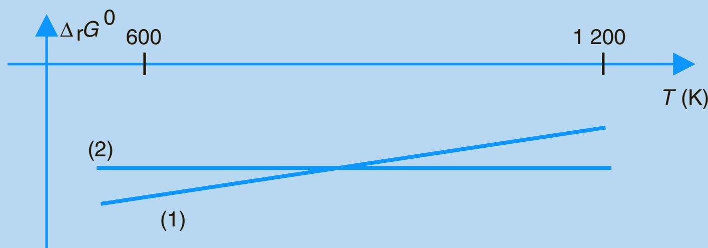
$$4\ HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2\ H_2O_{(g)} + 2\ Cl_{2(g)} \qquad (1)$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ de la réaction (1) à différentes températures.

T (K)	600	800	1 000	1 200
$\Delta_r G^0$ (kJ·mol^{-1})	– 37,5	– 11,8	13,9	39,7

L'enthalpie libre standard de la réaction (1) vérifie la relation suivante :
$\Delta_r G^0(T) = A + B \times T$ (T en Kelvin), A et B étant deux grandeurs constantes.

1. Calculez A et B et précisez leur unité. Indiquez le nom des grandeurs A et B.
2. Précisez la formule littérale donnant la constante K^0 de la réaction (1) en fonction de la température T. Calculer K^0 à 750 K.
3. La figure ci-dessous reproduit deux droites (1) et (2) représentant la variation de l'enthalpie libre standard de formation de l'eau $\Delta_r G_a^0$ et celle du chlorure d'hydrogène $\Delta_r G_b^0$ en phase gazeuse en fonction de la température. Chaque réaction met en jeu une mole de dihydrogène.

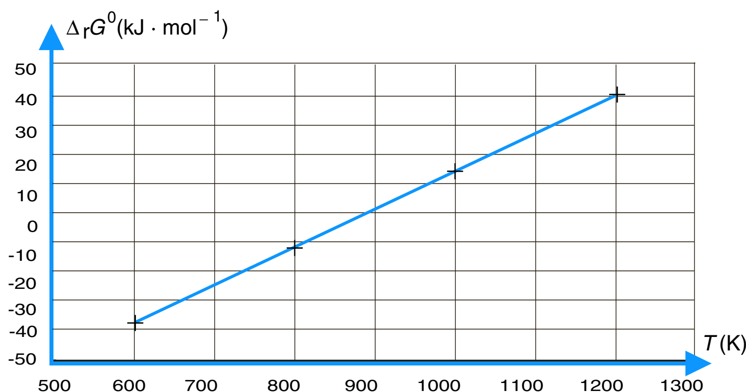


3.1. Écrivez les équations des réactions de formation considérées.
3.2. Précisez le signe de l'entropie standard de chaque réaction $\Delta_r S_a^0$ et $\Delta_r S_b^0$.

3.3. Associez à chaque réaction de formation une droite du document. Justifiez.
3.4. Déterminez la relation entre l'enthalpie libre standard de la réaction de Deacon, $\Delta_r G_a^0$ et $\Delta_r G_b^0$.

Solution

1. Le tracé du graphe $\Delta_r G^0 = f(T)$ montre que $\Delta_r G^0$ est une droite affine dans l'intervalle de température [600 K ; 1 200 K]. Une régression linéaire permet d'obtenir les valeurs de A et B :
$\boldsymbol{A = -115\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ (A et $\Delta_r G^0$ ont la même unité). B est le coefficient directeur de la droite : $\boldsymbol{B} = \dfrac{\text{d}\left(\Delta_r G^0\right)}{\text{d}T} = \mathbf{0{,}129\ kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$.



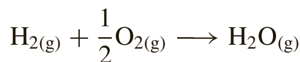
Par définition, $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0$. En identifiant avec $\Delta_r G^0 = A + B \times T$, on voit que A représente l'enthalpie standard de réaction : $\boldsymbol{A = \Delta_r H^0} < 0$ (réaction exothermique) ; B est l'opposé de l'entropie standard de réaction de la réaction (1) : $\boldsymbol{B = -\Delta_r S^0}$.
L'énoncé suppose implicitement que l'approximation d'Ellingham est vérifiée.

2. La constante d'équilibre K^0 de la réaction (1) s'obtient à partir de la relation :

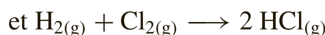
$$\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0 \text{ donc } K^0 = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)}.$$

À $T = 750$ K, on calcule : $\Delta_r G^0 = -115 + (750 \times 0{,}129) = -18{,}2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le calcul de la constante d'équilibre donne : $\boldsymbol{K^0} = e^{\left(\frac{18{,}2\times 10^3}{8{,}31\times 750}\right)} = \mathbf{18{,}5}$, à 750 K.

3.1. Les deux équations des réactions de formation sont :



$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$$



$$\text{et } H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2\,HCl_{(g)}$$

3.2. Le signe de l'entropie standard des deux réactions de formation dépend des nombres stœchiométriques des espèces gazeuses dans chaque réaction.

$\Delta_r S_a^0 < 0$, car il y a une diminution du nombre de moles des espèces gazeuses : la réaction diminue le désordre.

$\Delta_r S_b^0 \approx 0$, car le nombre de moles des espèces gazeuses est identique : le désordre est pratiquement inchangé.

3.3. La question 1 rappelle que la pente de la droite $\Delta_r G^0 = f(T)$ est l'opposé de l'entropie standard de réaction.

Puisque $\Delta_r S_a^0 < 0$, la pente de la droite $\Delta_r G^0 = f(T)$ est positive, ce qui est le cas de la droite (1) ; **on peut donc associer la droite (1) à la réaction de formation de l'eau**.

Puisque $\Delta_r S_b^0 \approx 0$, alors $\Delta_r G_b^0 \approx$ constant. C'est le cas de la droite (2) : **on peut donc associer à la réaction de formation du chlorure d'hydrogène $\mathbf{HCl_{(g)}}$ la droite (2).**

3.4. En exprimant $\Delta_r G^0$ de la réaction de Deacon à l'aide des enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G^0$ des constituants de la réaction, on a :

$$\Delta_r G^0 = [2 \times \Delta_f G^0(H_2O_{(g)}) + 2 \times \Delta_f G^0(Cl_{2(g)})] - [4 \times \Delta_f G^0(HCl_{(g)}) + \Delta_f G^0(H_{2(g)})]$$

Or $\Delta_f G^0(H_2O_{(g)}) = \Delta_r G_a^0$ et $\Delta_f G^0(HCl_{(g)}) = \Delta_r G_b^0$.

Comme $\Delta_f G^0(H_{2(g)}) = 0$ et $\Delta_f G^0(Cl_{2(g)}) = 0$, on a finalement :

$$\boldsymbol{\Delta_r G^0 = 2 \times \Delta_r G_a^0 - 4 \times \Delta_r G_b^0}$$

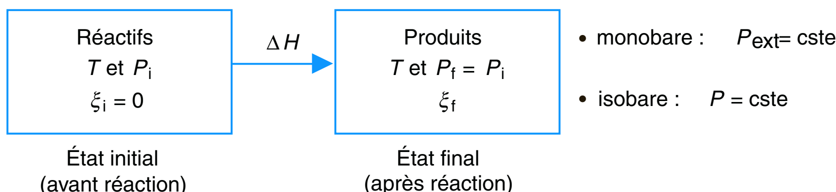
FICHE 8

Combustion

I Chaleurs de réaction

- **Isobare ou monobare**

On suppose que le seul travail échangé par le système chimique est celui des forces de pression extérieures.



L'enthalpie de réaction est $\Delta_r H$ et on admet que $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$.
La variation d'enthalpie $\Delta H = H_f - H_i$ du système entre les deux états s'identifie à la chaleur de réaction Q_P :

$$\boxed{\Delta H = Q_P \approx \xi_f \times \Delta_r H}$$

- **Isochore**

Si $V_f = V_i$, alors la variation d'énergie interne $\Delta U = U_f - U_i$ du système entre les deux états s'identifie à la chaleur de réaction isochore Q_V avec :

$$\boxed{\Delta U = Q_V \approx \xi_f \times \Delta_r U}.$$

$\Delta_r U^0$ est l'énergie interne standard de réaction à T avec $\Delta_r U \approx \Delta_r U^0$.

Remarque : Q_P et Q_V peuvent être déterminées par des mesures calorimétriques. En première approximation :

$$\boxed{\Delta_r H^0 \approx \Delta_r U^0 + RT \times \left(\sum \alpha'_{i \text{ espèces gazeuses}} - \sum \alpha_{i \text{ espèces gazeuses}}\right)}$$

II Réaction de combustion

- **Définition**

C'est une réaction *exothermique* d'oxydoréduction (par voie sèche) dans laquelle le mélange entre combustible et comburant (le plus souvent le dioxygène O_2 de l'air ou O_2 pur) réagit pour donner les produits de combustion.

- **Types de combustion**

- Combustion complète : le combustible est entièrement consommé. La combustion complète est dite neutre lorsqu'elle se fait avec la quantité stœchiométrique de comburant.
  Dans le cas d'un hydrocarbure C_XH_Y, les produits de combustion sont CO_2 et H_2O.
- Combustion incomplète : les produits de combustion contiennent par exemple CO, C, etc.

III Caractéristiques de combustion

- **Pouvoir calorifique (*PC*) d'un combustible**

C'est l'énergie thermique (chaleur) *cédée* lors de la combustion *complète* de 1 kg de combustible liquide ou solide ou de 1 (N)m^3 (Normo-mètre cube) de combustible gazeux (gaz dans les conditions normales de température et de pression : 0 °C et 101 325 Pa).
- Combustion à volume constant : $PC = -Q_V > 0$.
- Combustion monobare ou isobare : $PC = -Q_P > 0$.

Pouvoir calorifique inférieur (PC_i)
L'eau formée dans les produits de combustion est à l'état gazeux.
Pouvoir calorifique supérieur (PC_S)
L'eau formée dans les produits de combustion est à l'état liquide.

- **Pouvoir comburivore V_a**

C'est le volume d'air sec, en (N)m^3, nécessaire à la combustion complète et stœchiométrique de 1 kg de combustible liquide ou solide ou de la combustion complète et stœchiométrique de 1 (N)m^3 de combustible gazeux.
Composition volumique de l'air sec : 21 % de O_2 et 79 % de N_2.

- **Pouvoirs fumigènes**

On appelle fumées les gaz présents dans les produits de combustion. Si l'air est utilisé pour amener O_2, le diazote N_2 de l'air n'est pas consommé.

Pouvoir fumigène sur fumées humides

C'est le volume, en (N)m^3, de fumées libérées par la combustion complète et stœchiométrique de 1 kg de combustible liquide ou solide ou de la combustion complète et stœchiométrique de 1 (N)m^3 de combustible gazeux lorsque l'eau est à l'état de *vapeur* dans les fumées ; il est noté V_f.

Pouvoir fumigène sur fumées sèches

C'est le volume, en (N)m^3, de fumées libérées par la combustion complète et stœchiométrique de 1 kg de combustible liquide ou solide ou de la combustion complète et stœchiométrique de 1 (N)m^3 de combustible gazeux lorsque l'eau est à l'état *liquide* dans les fumées ; il est noté V_f'.

- **Teneur en CO_2**

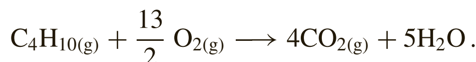
C'est le rapport : $\alpha = \dfrac{V_{CO_2}}{V_f'}$.

Combustion du butane

Le brûleur d'une chaudière est alimenté en butane $C_4H_{10(g)}$ avec un débit massique constant de 1,93 kg · h^{-1}, et en air à 18 °C et 1,013 bar.
La composition de l'air ambiant est telle qu'un volume d'air contient 21 % de dioxygène en volume.
1. Écrivez l'équation de combustion complète du butane dans le dioxygène de l'air.
2. Déterminez le débit d'air $(D_V)_{air}$ devant alimenter le brûleur dans les conditions de fonctionnement.
3. Calculez le pouvoir comburivore du butane
Données : Masses molaires atomiques : H : 1 g · mol^{-1} ; C : 12 g · mol^{-1}
Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J · K^{-1} · mol^{-1}

Solution

1. L'équation de la combustion complète du butane avec le dioxygène est :



$$C_4H_{10(g)} + \frac{13}{2} O_{2(g)} \longrightarrow 4CO_{2(g)} + 5H_2O\,.$$

2. Lors de la combustion complète et stœchiométrique de C_4H_{10} :

$$(n_{O_2})_{\text{consommé}} = \frac{13}{2} \times (n_{C_4H_{10}})_{\text{consommé}}$$

Or, $V_{O_2} = n_{O_2} \times V_m$ et $V_{C_4H_{10}} = n_{C_4H_{10}} \times V_m$, donc $\dfrac{V_{O_2}}{V_{C_4H_{10}}} = \dfrac{n_{O_2}}{n_{C_4H_{10}}} = \dfrac{13}{2}$.

Puisque $V_{O_2} = 0{,}21 \times V_{\text{air}}$, soit $V_{\text{air}} = 4{,}8 \times V_{O_2}$,

alors $V_{\text{air}} = 4{,}8 \times \dfrac{13}{2} \times V_{C_4H_{10}} = 31{,}2 \times V_{C_4H_{10}}$.

Pendant la durée Δt, on a : $\dfrac{V_{\text{air}}}{\Delta t} = 31{,}2 \times \dfrac{V_{C_4H_{10}}}{\Delta t}$, c'est-à-dire :

$$(D_V)_{\text{air}} = 31{,}2 \times (D_V)_{C_4H_{10}}.$$

Le débit massique du butane est : $(D_m)_{C_4H_{10}} = \rho_{C_4H_{10}} \times (D_V)_{C_4H_{10}}$.

Il est nécessaire de calculer la masse volumique du butane :

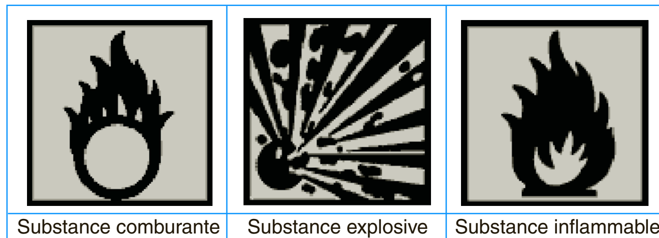
$\rho_{C_4H_{10}} = \dfrac{M_{C_4H_{10}}}{V_m}$ avec $V_m = \dfrac{R \times T}{P} = \dfrac{8{,}31 \times (273 + 18)}{1{,}013 \times 10^5} = 23{,}9 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

et $M_{C_4H_{10}} = 58\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; le calcul donne : $\rho_{C_4H_{10}} = 2{,}43\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Finalement,

$$(D_V)_{\text{air}} = 31{,}2 \times \frac{(D_m)_{C_4H_{10}}}{\rho_{C_4H_{10}}} = 31{,}2 \times \frac{1{,}93}{2{,}43} = \mathbf{24{,}8\ m^3 \cdot h^{-1}}$$

3. Le pouvoir comburivore V_a du butane est calculé pour $V_{C_4H_{10}} = 1\ (\text{N})\text{m}^3$ de butane consommé au brûleur ; or, $V_a = 31{,}2 \times V_{C_4H_{10}}$ donc $V_a = 31{,}2\ (\text{N})\text{m}^3$.

Sécurité : Les pictogrammes ci-dessous précisent l'aspect dangereux de certaines substances



Substance comburante	Substance explosive	Substance inflammable

L'étiquetage des substances indique en outre les risques particuliers du produit (phrases R) ainsi que les mesures de sécurité à prendre (phrases S) lors de son utilisation.

Exemple du gaz méthane en bouteille :

R12 : Extrêment inflammable.

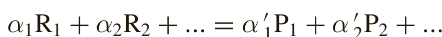
S 9-16-33 : Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé ; Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles – Ne pas fumer ; Éviter l'accumulation de charges électrostatiques.

FICHE 9

Équilibres chimiques

I Activité et quotient réactionnel

Soit la réaction d'équation-bilan à T où toutes les espèces présentes constituent un système chimique fermé :



$$\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + ... = \alpha'_1 P_1 + \alpha'_2 P_2 + ...$$

On définit le quotient réactionnel $\boxed{Q_r = \dfrac{a_{P_1}^{\alpha'_1} \times a_{P_2}^{\alpha'_2} \times \ldots}{a_{R_1}^{\alpha_1} \times a_{R_2}^{\alpha_2} \times \ldots}}$

avec :

- a_{P_i} : activité du constituant P_i et a_{R_i} : activité du constituant R_i.

Expressions utilisées pour les activités a des constituants :

Constituant	Gaz parfait	Soluté dans une solution diluée	Solide pur ou liquide pur seul dans sa phase	Liquide dans un mélange liquide homogène
Activité a	$\dfrac{p_i}{p^0}$	$\dfrac{C_i}{C^0}$	1	x_i

$p^0 = 1$ bar et $C^0 = 1$ mol·L^{-1}.

- **Précisions :**
- p_i est la pression partielle (même unité que p^0) du gaz considéré dans un mélange de gaz (s'il est seul, p_i est la pression du gaz) avec $p_i = x_i P_{tot}$, où x_i est la fraction molaire du gaz considéré dans le mélange gazeux ($x_i = \dfrac{n_i}{\Sigma n_g}$, avec n_i le nombre de moles du gaz et Σn_g le nombre total de moles de gaz à un instant t de la réaction).
- C_i est la concentration molaire du soluté en mol·L^{-1}. Dans le cas d'une solution diluée, l'activité du solvant est $\boldsymbol{a_{solvant} \approx 1}$.
- Pour un liquide dans un mélange liquide homogène, $x_i = \dfrac{n_i}{\Sigma n_{liq}}$

Remarque

L'activité a d'un constituant est sans unité : il en est de même pour Q_r.

II Constante d'équilibre

- **Définition**

Lorsque le système chimique est à l'équilibre, les activités des constituants prennent les valeurs $a_{\text{éq}}$ et le quotient réactionnel $(Q_r)_{\text{éq}} = K^0$ s'écrit :

$$K^0 = \frac{\left(a_{P_1}^{\alpha'_1}\right)_{\text{éq}} \times \left(a_{P_2}^{\alpha'_2}\right)_{\text{éq}} \times \ldots}{\left(a_{R_1}^{\alpha_1}\right)_{\text{éq}} \times \left(a_{R_2}^{\alpha_2}\right)_{\text{éq}} \times \ldots}$$

(Loi de Guldberg et Waage)

K^0 est la constante (sans unité) de l'équilibre ; sa valeur ne dépend que de la température du système.

Remarque

Dans de nombreux exercices, on définit pour un **mélange homogène gazeux** la constante (**avec une unité**) $K_P = \dfrac{p_{P_1}^{\alpha'_1} \times p_{P_2}^{\alpha'_2} \times \ldots}{p_{R_1}^{\alpha_1} \times p_{R_2}^{\alpha_2} \times \ldots}$ faisant intervenir les pressions partielles p des gaz (en bar, Pa, ou autre) et non les activités des gaz.

- **Équilibre dynamique**

Dans l'état d'équilibre, la composition du système n'évolue plus, mais la réaction directe et la réaction inverse continuent de se dérouler : leurs vitesses sont alors égales. L'équilibre est qualifié de **dynamique**.

- **Relations importantes**

- Système à l'équilibre : $\Delta_r G^0 + RT \times \ln K^0 = 0 \iff K^0 = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)}$
- Système hors équilibre : $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \times \ln Q_r$, soit $\Delta_r G = RT \times \ln \dfrac{Q_r}{K^0}$.

- **Valeur de K^0 et conséquences**

Pour une température T donnée :

- Lorsque $K^0 > 10^4$, la réaction est très déplacée dans le sens direct. Si $K^0 \gg 10^4$, la réaction directe est quasi-totale.
- Lorsque $0 < K^0 < 10^{-4}$, la réaction directe n'est pas favorisée. Si $0 < K^0 \ll 10^{-4}$, la réaction directe est quasi-nulle.

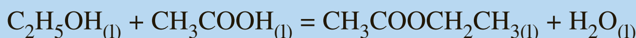
III Évolution de la réaction

Si, à la température T et pour un avancement ξ donné,

- $Q_r < K^0$ (ou $\Delta_r G < 0$), alors le système évolue spontanément dans le sens direct pour atteindre l'équilibre si les conditions le permettent ;
- $Q_r > K^0$ (ou $\Delta_r G > 0$), alors le système évolue spontanément dans le sens inverse pour atteindre l'équilibre si les conditions le permettent.

Estérification

Un mélange initial équimolaire d'éthanol (alcool) C_2H_5OH et d'acide éthanoïque CH_3COOH conduit à la formation d'ester et d'eau. L'équilibre est :



$$C_2H_5OH_{(l)} + CH_3COOH_{(l)} = CH_3COOCH_2CH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

En chauffant et en utilisant un catalyseur, la composition du système à l'équilibre est : $\frac{2}{3}$ moles d'ester et $\frac{2}{3}$ moles d'eau.

Calculez le quotient réactionnel initial $(Q_r)_i$ et la constante K^0 de l'équilibre.

Solution

Tous les constituants sont liquides et forment une phase liquide homogène, donc l'activité de chaque constituant est égale à sa fraction molaire x_i dans le mélange. À tout instant et pour toute composition du système, on a :

$$Q_r = \frac{x_{\text{ester}} \times x_{\text{eau}}}{x_{\text{acide}} \times x_{\text{alcool}}} = \frac{n_{\text{ester}} \times n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \times n_{\text{alcool}}}$$

À $t = 0$, $n_{\text{ester}} = 0 = n_{\text{eau}}$ donc $\boldsymbol{(Q_r)_i = 0}$.

À l'équilibre, $(Q_r)_{\text{éq}} = \boldsymbol{K^0} = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} \times (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{acide}})_{\text{éq}} \times (n_{\text{alcool}})_{\text{éq}}} = \frac{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}} = \boldsymbol{4}$.

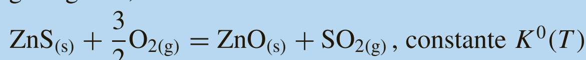
Puisque $(Q_r)_i < K^0$, le système évolue spontanément dans le sens direct.

Remarque

L'eau ne joue pas le rôle de solvant dans cette réaction : il faut donc tenir compte de son activité.

Grillage de la blende

Le principal minerai de zinc est le sulfure de zinc ZnS. Par la suite, on appellera blende le sulfure de zinc ZnS. La préparation de zinc métallique à partir de blende se fait en deux étapes. On s'intéresse ici à la première étape, qui consiste à préparer l'oxyde de zinc ZnO par grillage de la blende.
La réaction de grillage est, à 298 K :



$$ZnS_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = ZnO_{(s)} + SO_{2(g)}\text{, constante } K^0(T)$$

1. Exprimez $K^0(T)$ de la réaction de grillage en fonction des activités des constituants.
2. Exprimez $K^0(T)$ en fonction des paramètres suivants : p_{O_2}, p_{SO_2} (pressions partielles à l'équilibre), p^0 (pression de référence).
3. Exprimez $K^0(T)$ en fonction des paramètres suivants : n_{O_2}, n_{SO_2} (quantités de matière à l'équilibre), p^0, P_T, pression totale et n_T, nombre de moles total dans l'état gazeux.

Solution

1. La constante $K^0(T)$ de l'équilibre est : $K^0(T) = \dfrac{\left(a_{ZnO_{(s)}}\right)_{\text{éq}} \times \left(a_{SO_{2(g)}}\right)_{\text{éq}}}{\left(a_{ZnS_{(s)}}\right)_{\text{éq}} \times \left(a_{O_{2(g)}}\right)_{\text{éq}}^{3/2}}$.

Les constituants solides sont seuls dans leurs phases respectives, donc : $\left(a_{ZnO_{(s)}}\right)_{\text{éq}} = 1$ et $\left(a_{ZnS_{(s)}}\right)_{\text{éq}} = 1$. On en déduit : $K^0(T) = \dfrac{\left(a_{SO_{2(s)}}\right)_{\text{éq}}}{\left(a_{O_{2(s)}}\right)_{\text{éq}}^{3/2}}$.

2. L'activité d'un gaz (parfait) dans un mélange gazeux est le rapport de sa pression partielle dans le mélange à la pression standard p^0. On a donc :

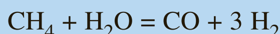
$$K^0(T) = \frac{p_{SO_2} \times \left(p^0\right)^{3/2}}{\left(p_{O_2}\right)^{3/2} \times p^0}\text{, soit } K^0(T) = \frac{p_{SO_2}}{\left(p_{O_2}\right)^{3/2}} \times \left(p^0\right)^{1/2}.$$

3. La pression partielle p_i d'un gaz dans un mélange est $p_i = x_i \times P_T$. Pour l'équilibre étudié, $p_{O_2} = x_{O_2} \times P_T$, avec $x_{O_2} = \dfrac{n_{O_2}}{n_T}$ et $p_{SO_2} = x_{SO_2} \times P_T$, avec $x_{SO_2} = \dfrac{n_{SO_2}}{n_T}$. En remplaçant dans l'expression de $K^0(T)$, on obtient :

$$K^0(T) = \frac{n_{SO_2}}{n_{O_2}^{3/2}} \times (n_T)^{1/2} \times \left(\frac{p^0}{P_T}\right)^{1/2}$$

Production du gaz hydrogène

Le reformage du méthane est réalisé par des réactions avec la vapeur d'eau produisant l'hydrogène et les oxydes de carbone, servant à différentes synthèses organiques. On étudie la réaction suivante en phase gazeuse :



1. Exprimez la constante K_p de la réaction relative aux pressions partielles.
2. En supposant que le mélange initial soit de une mole de méthane pour une mole d'eau (vapeur), donnez, en utilisant l'équation de la réaction, le nombre de moles de chaque constituant à l'équilibre. On appellera $n_{éq}$ le nombre de moles de CO à l'équilibre. Exprimez la fraction molaire de chaque constituant du mélange en fonction de $n_{éq}$.
3. Donnez une nouvelle expression de K_p en fonction de $n_{éq}$ et de la pression totale.
4. La réaction se déroule à 800 °C, sous une pression $P_{tot} = 1$ bar. La valeur expérimentale de $n_{éq}$ étant $n_{éq} = 0{,}913$, calculez la valeur de K_p.

Solution

1. L'expression de la constante relative aux pressions partielles est :

$$K_p = \frac{p_{CO} \times \left(p_{H_2}\right)^3}{p_{CH_4} \times p_{H_2O}}.$$

2. Construction du tableau d'avancement de la réaction équilibrée :

	$CH_{4(g)}$ +	$H_2O_{(g)}$ =	$CO_{(g)}$ +	$3\ H_{2(g)}$	
quantités initiales (mol)	1	1	0	0	
quantités à l'équilibre (mol)	$1 - n_{éq}$	$1 - n_{éq}$	$n_{éq}$	$3\ n_{éq}$	$\Sigma n_g = 2 + 2n_{éq}$

3. La pression partielle p_i d'un gaz dans le mélange gazeux est : $p_i = x_i \times P_{tot}$.
On peut donc exprimer K_p de la façon suivante :

$$K_p = \frac{x_{CO} \times (x_{H_2})^3}{x_{CH_4} \times x_{H_2O}} \times \frac{(P_{tot})^4}{(P_{tot})^2} = \frac{x_{CO} \times (x_{H_2})^3}{x_{CH_4} \times x_{H_2O}} \times (P_{tot})^2,$$

soit encore $K_p = \dfrac{\dfrac{n_{éq}}{\Sigma n_g} \times \left(\dfrac{3n_{éq}}{\Sigma n_g}\right)^3}{\left(\dfrac{1-n_{éq}}{\Sigma n_g}\right) \times \left(\dfrac{1-n_{éq}}{\Sigma n_g}\right)} \times (P_{tot})^2$, qui se réécrit :

$$K_p = \frac{27n_{éq}^4}{(1-n_{éq})^2} \times \frac{(P_{tot})^2}{(\Sigma n_g)^2}.$$

Finalement, en tenant compte du fait que $\Sigma n_g = 2 + 2n_{éq} = 2(1+n_{éq})$, on obtient :

$$K_p = \frac{27n_{éq}^4}{4(1-n_{éq})^2 \times (1+n_{éq})^2} \times (P_{tot})^2.$$

4. En prenant $n_{éq} = 0{,}913$, on obtient : $\boldsymbol{K_p = 1{,}69 \cdot 10^2}$ **bar²**.

Remarque : La valeur de la constante de l'équilibre étudié est donc $K° = 1{,}69 \cdot 10^2$ à 800° C.
Bien que $K° < 10^4$, le rendement r de production du gaz hydrogène (donc celui de CO) est satisfaisant. (r est égal à la quantité de H_2 obtenu à l'équilibre sur la quantité de H_2 qu'on obtiendrait si la réaction était totale, soit $r = 91{,}3$ %).

FICHE 10

Déplacement des équilibres chimiques

I Loi de déplacement

- **Loi de modération ou principe de Le Chatelier**

Cette loi s'applique de façon sûre dans les cas cités dans cette fiche. Son énoncé est le suivant :

Loi de modération

Un système chimique dans l'état d'équilibre (1) évolue dans le sens qui tend à s'opposer à la modification qu'il subit pour atteindre l'état d'équilibre (2).

- **Influence de la température**

Si, à pression totale P_{tot} constante :

- on augmente la température T du système à l'équilibre, alors il évolue dans le sens de la réaction endothermique (absorption de chaleur).
- on diminue la température T du système à l'équilibre, alors il évolue dans le sens de la réaction exothermique (libération de chaleur).

La modification de T est sans effet sur une réaction athermique : $\Delta_r H^0 \approx 0$.
La **loi de Van't Hoff** permet de calculer la nouvelle valeur de la constante d'équilibre K^0 après modification de T.

Loi de Van't Hoff

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\ln K^0}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}}$$

Forme différentielle de la loi (*T* en K).

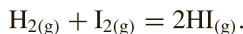
- **Influence de la pression**

Dans le cas d'un système comportant une phase gazeuse, si, à température T constante :

- on augmente la pression P_{tot} du système à l'équilibre, alors il évolue dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.
- on diminue la pression P_{tot} du système à l'équilibre, alors il évolue dans le sens qui augmente le nombre de moles de gaz.

La modification de P_{tot} est sans effet sur l'état d'équilibre d'un système qui ne met en jeu aucune variation du nombre de moles de gaz.

Exemple



$$H_{2(g)} + I_{2(g)} = 2HI_{(g)}.$$

- **Introduction d'un constituant**

- Constituant inerte, solide ou liquide : pas de déplacement de l'équilibre si T reste constante.
- Constituant gazeux inerte :
  – pas de déplacement de l'équilibre si T et V restent constants.
  – déplacement de l'équilibre dans le sens qui augmente le nombre de moles de gaz si T et P restent constants.
- Constituant solide ou liquide de la réaction : pas de déplacement de l'équilibre si T et V restent constants.
- Constituant gazeux de la réaction : déplacement ou non, si T et P restent constants, suivant les cas.

II Variance

- **Facteurs d'équilibre**

Ce sont les paramètres sur lesquels il est possible d'agir pour permettre un déplacement de l'équilibre. Parmi ceux-ci figurent la température, la pression totale, les fractions molaires (ou les pressions partielles).

- **Règle des phases**

La variance v d'un système à l'équilibre indique le nombre de facteurs d'équilibre indépendants qu'il est nécessaire de fixer pour que l'état du système soit parfaitement déterminé.
La règle des phases ou relation de Gibbs permet de calculer la variance :

$$\boxed{v = c - \delta + 2 - \varphi},$$

avec :

- Le chiffre 2 représente les 2 facteurs d'équilibre température et pression totale (dans certains cas, la pression totale n'est pas un facteur d'équilibre : on écrit alors le chiffre 1, qui représente le facteur d'équilibre température).
- c : nombre de constituants indépendants ; $\boxed{c = n - r}$ (avec n, nombre de constituants de l'équilibre et r, nombre d'équilibres chimiques entre les constituants).

Remarque : seul le cas $r = 1$ est envisagé.

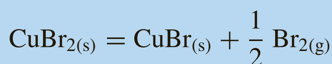
- δ est le nombre de relations particulières entre les constituants d'une même phase.
- φ est le nombre de phases présentes à l'équilibre.

Cas particuliers :

- Si $v = 0$: le système est invariant. L'état d'équilibre est réalisé pour une seule température (si celle-ci change, il y a rupture d'équilibre).
- Si $v = 1$: le système est monovariant. L'équilibre est parfaitement défini en connaissant un paramètre (la température par exemple).
- Si $v = 2$: le système est divariant. À partir de $\nu = 2$, un déplacement d'équilibre est réalisable en faisant varier un facteur d'équilibre, les autres étant maintenus constants.

Bromure de cuivre

On se propose d'étudier l'équilibre suivant :



$$CuBr_{2(s)} = CuBr_{(s)} + \frac{1}{2} Br_{2(g)}$$

Le dibrome Br_2 est un gaz assimilé à un gaz parfait. Les deux solides ne sont pas miscibles.

L'enthalpie standard de réaction à 298 K est : $\Delta_r H^0 = 47{,}35\ kJ \cdot mol^{-1}$. On mesure la pression en dibrome à l'équilibre et on obtient : $p_1 = 6{,}71 \times 10^{-3}$ bar à $T_1 = 450$ K.

1. Déterminez la valeur de la constante d'équilibre K_1^0 à T_1.

2. Quelle est l'influence, à pression constante, de la température sur l'équilibre étudié ?

3. Calculez la valeur de K_2^0 à $T_2 = 550$ K (moyennant une approximation à préciser), ainsi que la pression p_2 correspondante en dibrome.

4. Dans un récipient vide de volume $V = 2{,}0$ litres, maintenu à 550 K, on introduit 0,20 mole de bromure de cuivre (II) solide $CuBr_2$. Calculez les quantités de matière des espèces chimiques présentes à l'équilibre.

Solution

1. La constante d'équilibre, à T_1, a pour expression :

$K_1^0 = \dfrac{\left(a_{CuBr_{(s)}}\right)_{éq} \times \left(a_{Br_{2(g)}}\right)_{éq}^{1/2}}{\left(a_{CuBr_{2(s)}}\right)_{éq}}$. Chaque solide est seul dans sa phase (donc pur), par conséquent : $\left(a_{CuBr_{(s)}}\right)_{éq} = 1$ et $\left(a_{CuBr_{2(s)}}\right)_{éq} = 1$. Le gaz Br_2 est parfait, donc $\left(a_{Br_{2(g)}}\right)_{éq} = \dfrac{(p_{Br_2})_{éq}}{p^0}$. Finalement, $\boldsymbol{K_1^0} = \left(\dfrac{p_1}{p^0}\right)^{1/2} = \mathbf{8,19 \times 10^{-2}}$.

2. Si le système est à l'équilibre à la température T_1, en augmentant la température jusqu'à la valeur T_2 il évolue dans le sens de la réaction endothermique (qui absorbe la chaleur) : le principe de Le Chatelier est vérifié.

Donc une élévation de température favorise *thermodynamiquement* la réaction directe.

3. L'intégration de la loi de Van't Hoff permet de calculer K_2^0 à condition de supposer $\Delta_r H^0$ indépendante de T entre 298 K et 550 K. On a :

$$\int_{\ln K_1^0}^{\ln K_2^0} \mathrm{d} \ln K^0 = \frac{\Delta_r H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}T}{T^2}$$

Soit $\ln K_2^0 - \ln K_1^0 = \dfrac{\Delta_r H^0}{R} \times \left[-\dfrac{1}{T}\right]_{T_1}^{T_2}$ et $\ln K_2^0 = \ln K_1^0 + \dfrac{\Delta_r H^0}{R} \times \left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)$,

on trouve : $\ln K_2^0 = \ln 8,19 \times 10^{-2} + \dfrac{47,35 \times 10^3}{8,31} \times \left(\dfrac{1}{450} - \dfrac{1}{550}\right) = -0,200$,

donc : $\boldsymbol{K_2^0} = \mathrm{e}^{-0,200} = \mathbf{8,19 \times 10^{-1}}$. Or $K_2^0 = \left(\dfrac{p_2}{p^0}\right)^{1/2}$. On en déduit la pression d'équilibre du dibrome à T_2 : $\boldsymbol{p_2} = (K_2^0)^2 \times p^0 = \mathbf{6,70 \times 10^{-1}}$ **bar**.

4. Dans l'état initial, $(Q_r)_i = 0$, donc l'évolution spontanée du système se fait dans le sens direct (formation de CuBr et Br_2).

	$CuBr_{2\,(s)}$ =	$CuBr_{(s)}$ +	$\frac{1}{2}\,Br_{2(g)}$
quantités initiales (mol)	0,20	0	0
quantités à l'équilibre (mol)	$0,20 - \xi_{éq}$	$\xi_{éq}$	$\dfrac{\xi_{éq}}{2}$

L'équation d'état des gaz parfaits permet de calculer $\xi_{éq}$:

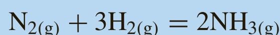
$(n_{Br_2})_{éq} = \dfrac{\xi_{éq}}{2} = \dfrac{p_2 V}{R T_2}$, soit

$\xi_{éq} = \dfrac{2p_2V}{RT_2} = \dfrac{2 \times 6{,}70 \times 10^{-1} \times 10^5 \times 2 \times 10^{-3}}{8{,}31 \times 550} = \mathbf{5{,}87 \times 10^{-2}\ mol}$. La composition du système à l'équilibre est :

	$CuBr_{2(s)}$	$CuBr_{(s)}$	$Br_{2(g)}$
quantités à l'équilibre (mol)	$1{,}41 \times 10^{-1}$	$5{,}87 \times 10^{-2}$	$2{,}93 \times 10^{-2}$

Synthèse de l'ammoniac

La synthèse du gaz ammoniac est réalisée, industriellement, selon l'équilibre chimique d'équation :



$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$$

1. Sachant que cette réaction est de nature exothermique, à la température de l'équilibre, quel est l'effet d'une variation de température sur cet équilibre ? Pour quelle raison la synthèse de NH_3 est-elle effectuée à 450 °C ?

2. Quel est l'effet d'une variation de pression sur cet équilibre (à température constante) ? Justifiez.

3. Quel est l'effet d'un ajout de diazote gazeux N_2 sur l'équilibre, à température et volume constants ?

Solution

1. Une diminution de température déplace l'équilibre dans le sens de la réaction exothermique (synthèse de NH_3). Si la diminution de température est favorable (pour la synthèse de NH_3) d'un point de vue *thermodynamique*, elle ne l'est pas d'un point de vue *cinétique* (la vitesse de réaction diminue avec T) : c'est la raison pour laquelle on opère à 450 °C (*thermodynamiquement* peu favorable).

2. L'activité de chaque gaz (supposé parfait) est $\dfrac{p_i}{p^0}$ avec $p_i = x_i \times P_{tot}$. La constante d'équilibre, à T, est :

$$K^0 = \frac{(x_{NH_3})^2_{éq}}{(x_{N_2})_{éq} \times (x_{H_2})^3_{éq}} \times \left(\frac{p^0}{P_{tot}}\right)^2$$

Une augmentation de P_{tot} provoque une évolution du système dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz (loi de modération), c'est-à-dire, pour la réaction étudiée, dans le sens de formation de NH_3.

En effet, si P_{tot} augmente, $\left(\dfrac{p^0}{P_{tot}}\right)^2$ diminue, donc $\dfrac{(x_{NH_3})^2_{éq}}{(x_{N_2})_{éq} \times (x_{H_2})^3_{éq}}$ augmente (puisque la valeur de K^0 est fixée à température constante), ce qui signifie une augmentation de $(x_{NH_3})_{éq}$ et une diminution de $(x_{N_2})_{éq}$ et $(x_{H_2})_{éq}$.

La synthèse de NH_3 est réalisée à pression élevée (200 bar).

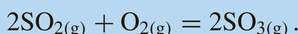
3. En remplaçant chaque fraction molaire par sa relation de définition $x_i = \dfrac{n_i}{\sum n_g}$ dans l'expression de K^0, on obtient :

$$K^0 = \frac{(n_{\mathrm{HN_3}})^2_{\text{éq}}}{(n_{\mathrm{N_2}})_{\text{éq}} \times (n_{\mathrm{H_2}})^3_{\text{éq}}} \times \left(\frac{\sum n_g \times p^0}{P_{\text{tot}}}\right)^2$$

La phase gazeuse étant assimilée à un gaz parfait, $P_{\text{tot}}V = \sum n_g RT$ donc $\dfrac{\sum n_g}{P_{\text{tot}}} = \dfrac{V}{RT}$ et $K^0 = \dfrac{(n_{\mathrm{NH_3}})^2_{\text{éq}}}{(n_{\mathrm{N_2}})_{\text{éq}} \times (n_{\mathrm{H_2}})^3_{\text{éq}}} \times \left(\dfrac{V \times p^0}{R \times T}\right)^2$. À T et V constants, l'introduction de diazote gazeux conduit à une diminution momentanée du quotient réactionnel Q_r (puisque $n_{\mathrm{N_2}}$ est au dénominateur de Q_r) : le système évolue alors spontanément dans le sens direct, donc dans le sens qui consomme N_2.

Calculs de variance

Soit l'équilibre chimique, à température constante, d'équation



$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2SO_{3(g)}\,.$$

Calculez la variance d'un système à l'équilibre contenant O_2, SO_2 et SO_3 lorsque les réactifs sont introduits :

- dans des proportions quelconques.
- dans les proportions stœchiométriques.

Que peut-on déduire de la valeur obtenue dans les deux cas ?

Solution

La variance d'un tel système s'obtient en appliquant la règle des phases ou relation de Gibbs : $v = (n - r - \delta) + 2 - \varphi$.

Pour l'équilibre (unique) homogène étudié ($r = 1$), le nombre de constituants est : $n = 3$. Le nombre de phases est $\varphi = 1$ (une phase gazeuse).

- Lorsque les réactifs sont introduits dans des proportions quelconques, $\delta = 0$ donc :
  $$\boldsymbol{v} = 3 - 1 + 2 - 1 = \mathbf{3}.$$
  L'état du système est parfaitement déterminé en fixant 3 paramètres (la pression totale et une fraction molaire ou une pression partielle, la température l'étant déjà). L'équilibre est **trivariant**.
- Lorsque les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, il y a une relation particulière entre les fractions molaires x : en effet, pour tout avancement ξ, on a toujours : $x_{\mathrm{SO_2}} = 2 \times x_{\mathrm{O_2}}$, donc $\delta = 1$.

  Dans ce cas, $\boldsymbol{v} = 3 - 1 - 1 + 2 - 1 = \mathbf{2}$.
  L'état du système est parfaitement déterminé en fixant 2 paramètres (P_{tot} et T par exemple). L'équilibre est **divariant**.

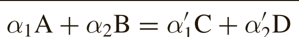
FICHE 11

Généralités sur les dosages

I Méthodes

Doser une espèce chimique A en solution, c'est déterminer sa concentration molaire [A] ou massique $C_m(A)$.
Deux méthodes classiques :

- **Méthode physique :** on mesure une grandeur physico-chimique (absorbance, par exemple) liée mathématiquement à [A] ou $C_m(A)$. (*cf.* exercice).
- **Méthode chimique :** on prélève un échantillon et on fait réagir A avec une espèce chimique B selon la *réaction de dosage* :



$$\alpha_1 A + \alpha_2 B = \alpha'_1 C + \alpha'_2 D$$

Elle doit avoir trois propriétés :

- Quantitative ($K^0 \geqslant 10^4$).
- Rapide.
- Unique.

Dans ce cas, on dit que l'on réalise un **titrage**.

II Les titrages

- **Équivalence**

Elle est réalisée lorsque A et B ont été mélangées dans les proportions stœchiométriques. Le volume ajouté s'appelle volume équivalent V_E.

La demi-équivalence correspond à un volume ajouté égal à $\frac{V_E}{2}$.

- **Repérage de l'équivalence**

À l'équivalence, l'échantillon dosé change de nature ; cela se traduit par une brusque modification d'une grandeur physique mesurée ou observée : saut de pH (le point d'équivalence étant déterminé par la méthode des tangentes parallèles), changement de couleur de l'échantillon (le pH à l'équivalence devant appartenir à la zone de virage de l'indicateur), changement de l'évolution d'une conductivité, etc.

- **Relation à l'équivalence**

$$\frac{(n_A)_{initial}}{\alpha_1} = \frac{(n_B)_{ajouté}}{\alpha_2}$$

Dosage spectrophotométrique

En présence d'o-phénanthroline, les ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ réagissent avec apparition d'une coloration rouge. La concentration des ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ d'une solution S_0 peut alors être déterminée par la mesure de son absorbance *A* à une certaine longueur d'onde (ici 500 nm). Il faut préalablement réaliser une échelle de teintes, l'hydroquinone stabilisant les ions $Fe^{2+}_{(aq)}$.

1. Préparation de l'échelle de teintes

À partir d'une solution S contenant 20,0 mg d'ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ par litre, on réalise les mélanges présentés dans le tableau, on les complète à 50,0 mL avec de l'eau distillée puis on mesure l'absorbance *A* de chaque solution obtenue.

mélange n°	1	2	3	4	5	6
volume *V* de solution S (en mL)	25,0	22,5	20,0	17,5	15,0	12,5
volume de solution d'o-phénanthroline (en mL)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
volume d'hydroquinone (en mL)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
volume total (en mL)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
absorbance *A*	1,80	1,60	1,45	1,25	1,05	0,90

1.1. Déterminez la relation donnant pour chaque mélange la concentration massique C_m en ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ en fonction du volume *V* utilisé.

1.2. Tracez $A = f(C_m)$

2. Détermination de la concentration en ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ de S_0

À partir de la solution S_0, on réalise le mélange indiqué ci-après. Déduisez du graphe la concentration massique $(C_m)_0$ en ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ pour la solution S_0.

Donnée : masse molaire en $g \cdot mol^{-1}$: $M(Fe) = 55{,}8$.

volume de solution S_0 (en mL)	5,00
volume de solution d'o-phénanthroline (en mL)	2,00
volume d'hydroquinone (en mL)	1,00
volume total (en mL)	50,0
absorbance	**1,35**

Solution

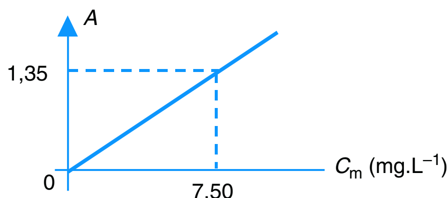
1.1.

solution mère	solution fille
$C = 20$ mg.L^{-1}	$C' = C_m$
V mL	$V' = 50$ mL
$n_{Fe^{2+}} = \dfrac{C \times V}{M}$	$n_{Fe^{2+}} = \dfrac{C' \times V'}{M}$

On déduit que : $C_m = \dfrac{V}{50} \times 20$ (en mg · L^{-1})

1.2.

mélange n°	1	2	3	4	5	6
C_m (en mg · L^{-1})	10	9	8	7	6	5



2. D'après le graphe, $A = 1{,}35$ correspond à $C_m = 7{,}50$ mg · L^{-1}, valeur caractérisant le mélange réalisé à partir de S_0.

Par conséquent, pour déduire $(C_m)_0$:

solution mère	solution fille
$C = (C_m)_0$	$C' = 7{,}50$ mg.L^{-1}
$V = 5$ mL	$V' = 50$ mL
$n_{Fe^{2+}} = \dfrac{C \times V}{M}$	$n_{Fe^{2+}} = \dfrac{C' \times V'}{M}$

On a donc : $(C_m)_0 = \dfrac{C' \times V'}{V}$.

On déduit que : $\mathbf{(C_m)_0 = 75\ mg \cdot L^{-1}}$

Dosages des ions chlorure

Les ions mercuriques Hg^{2+} permettent de doser les ions chlorure Cl^- par une réaction donnant le complexe $HgCl_2$.

On considère un échantillon de 20,0 mL d'une solution de chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$), auquel on ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré convenablement choisi. On ajoute progressivement une solution de nitrate mercurique ($2NO_3^- + Hg^{2+}$) à 4×10^{-2} mol·L^{-1}. Un changement de couleur est observé pour un volume V_E ajouté égal à 12 mL.

Donnée : $K_d(HgCl_2) = 6{,}3 \times 10^{-14}$

1. Écrivez l'équation de la réaction de dosage ; donnez sa constante d'équilibre et conclure.

2. Déterminez la concentration molaire de l'échantillon en ions Cl^-

3. Déterminez la concentration en $HgCl_2$ à l'équivalence

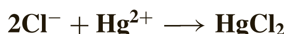
Solution



1. $\mathbf{2Cl^- + Hg^{2+} = HgCl_2}$

La constante d'équilibre est $K = \dfrac{[HgCl_2]}{[Cl^-]^2 \times [Hg^{2+}]} = \dfrac{1}{K_d} \approx \mathbf{1{,}6 \times 10^{13}}$

Cette valeur étant très élevée, la réaction est totale ; on pourrait écrire :



$$\mathbf{2Cl^- + Hg^{2+} \longrightarrow HgCl_2}$$

2. À l'équivalence, $\dfrac{n(Cl^-)_{\text{initial}}}{2} = n(Hg^{2+})_{\text{ajouté}}$

d'où $n(Cl^-)_{\text{initial}} = 2 \times 4 \times 10^{-2} \times 12 \times 10^{-3} = 9{,}6 \times 10^{-4}$ mol

$\mathbf{[Cl^-]_{initial} = \dfrac{9{,}6 \times 10^{-4}}{20 \times 10^{-3}} = 4{,}8 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}}$

3. À l'équivalence, $n(HgCl_2)_{\text{formés}} = n(Hg^{2+})_{\text{ajouté}} = 4 \times 10^{-2} \times 12 \times 10^{-3}$

$n(HgCl_2)_{\text{formés}} = 4{,}8 \times 10^{-4}$ mol

d'où $[HgCl_2] = \dfrac{4{,}8 \times 10^{-4}}{32 \times 10^{-3}} = \mathbf{1{,}5 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}}$

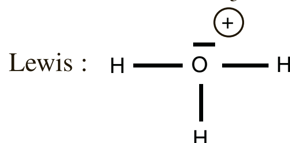
FICHE 12

Solution aqueuse pH

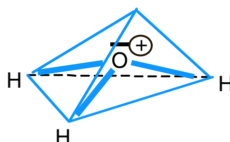
I L'ion oxonium H_3O^+

En solution, l'ion H^+ (= le proton H^+) n'existe pas. Il est lié à une molécule d'eau : l'ion devient alors H_3O^+ (encore noté H^+_{aq} (aq = aqueux)).

Lewis :



Géométrie :
(VSEPR)



Remarque

L'ion H_3O^+ est solvaté par 3 molécules d'eau, interagissant par liaison hydrogène. On devrait écrire $H_3O^+_{aq}$ mais cette notation est peu utilisée.

II pH d'une solution aqueuse

Par définition, $pH = -\log(a_{H_3O^+})$, avec $a_{H_3O^+}$ activité des ions oxonium.

Pour une solution diluée, $[H_3O^+] < 0{,}1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $a_{H_3O^+} = \dfrac{[H_3O^+]}{C^0}$ (*cf.* fiche 9) ; d'où

$$\boxed{\boldsymbol{pH = -\log([H_3O^+]) \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}}},$$

en exprimant $[H_3O^+]$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pour une solution concentrée, $[H_3O^+] \geqslant 0{,}1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $a_{H_3O^+} = \gamma_{H_3O^+} \times \dfrac{[H_3O^+]}{C^0}$, avec $\gamma_{H_3O^+}$ donné par une formule faisant intervenir la force ionique de la solution.

Le résultat d'une mesure ou d'un calcul du pH se donne en général avec **1 chiffre après la virgule**.

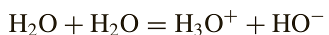
III Autoprotolyse de l'eau pure

- **Mise en évidence**

L'eau pure a une conductivité électrique faible, mais non nulle : elle contient donc des ions.
À 25 °C, le pH de l'eau pure vaut 7, donc $[H_3O^+] = 10^{-7}$ mol·L^{-1} : l'eau pure contient donc un peu d'ions H_3O^+, les autres ions présents ne pouvant être que les **ions hydroxyde HO^-**. L'eau étant électriquement neutre, on déduit que $[HO^-] = 10^{-7}$ mol·L^{-1}.
L'eau pure contient donc des ions H_3O^+ et HO^- en faible quantité.

- **Produit ionique K_e**

L'équation de la réaction (réaction d'autoprotolyse) se produisant est :



$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$$

La constante d'équilibre $K^0(T)$ est telle que : $K^0(T) = \dfrac{a_{H_3O^+} \times a_{HO^-}}{(a_{H_2O})^2}$, or $a_{H_2O} \approx 1$ (*cf.* fiche 9), donc, **en exprimant les concentrations en mol·L^{-1}**,

$$K^0(T) = [H_3O^+] \times [HO^-].$$

$K^0(T)$ est noté $K_e(T)$ et s'appelle le **produit ionique de l'eau**.
Pour toute solution aqueuse : $K_e(T) = [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$ à 298 K.

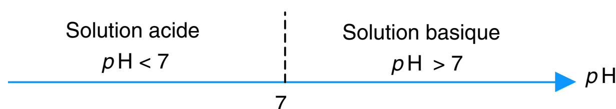
Remarque :
On définit la grandeur pK_e telle que $pK_e = -\log K_e$

Conséquence : Pour une solution diluée, ($[H_3O^+] < 0{,}1$ mol·L^{-1} et $[HO^-] < 0{,}1$ mol·L^{-1}) on déduit facilement que cela correspond à : **$1 < pH < 13$** à 298 K.

- **Solution acide ou basique**

- Une solution est acide si $[H_3O^+] > [OH^-]$.
- Une solution est basique si $[H_3O^+] < [OH^-]$.
- Une solution est neutre si $[H_3O^+] = [OH^-]$.

À 298 K, on déduit facilement :



IV Acides et bases fortes

- **Acides et bases fortes**

Un acide fort est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau pour donner des ions H_3O^+ (1 mole de H_3O^+ par mole d'acide pour un monoacide fort).

> **Exemple :** HCl acide fort $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$

Une base forte est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau pour donner des ions HO^- par mole de base (1 mole de HO^- par mole de base pour une monobase forte).

> **Exemple :** NaOH base forte $NaOH \xrightarrow{\text{eau}} Na^+ + HO^-$

- **pH d'une solution d'acide fort**

Soit une solution diluée d'un acide fort HA de concentration C.

Il se produit : $HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$

$H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$

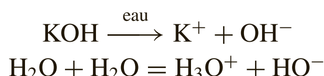
- Si $C > 10^{-6,5}$ mol·L^{-1}, l'autoprotolyse peut être négligée ; on a : $[H_3O^+] = [A^-] = C$, donc

$$\boxed{pH = -\log C}$$

- Si $C < 10^{-6,5}$ mol·L^{-1}, il faut tenir compte de l'autoprotolyse.

- **pH d'une solution de base forte**

Soit une solution diluée d'une base forte KOH de concentration C.
Il se produit :



$$KOH \xrightarrow{\text{eau}} K^+ + OH^-$$
$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$$

- Si $C > 10^{-6,5}$ mol·L^{-1}, l'autoprotolyse peut être négligée. On a : $[HO^-] = [K^+] = C$.

Or $[H_3O^+] \times [HO^-] = K_e(T)$, donc $[H_3O^+] = \dfrac{K_e(T)}{C}$. On conclut que :

$$\boxed{pH = -\log K_e + \log C}$$

- Si $C < 10^{-6,5}$ mol·L^{-1}, il faut tenir compte de l'autoprotolyse.

pH à une température différente de 25°C

On donne $K_e = 2,5 \times 10^{-13}$ à 80 °C
À 80 °C, une solution aqueuse a un pH de 6,7 : est-elle acide ou basique ?

Solution

Une solution est acide si $[H_3O^+] > [OH^-]$, soit $[H_3O^+]^2 > K_e$.
$[H_3O^+] > 5 \times 10^{-7}$, donc pH < 6,3 : **la solution est basique**.

Base forte

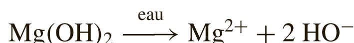
On dissout 7,30 mg d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ dans 250 cm^3 d'eau pure. À 25°C ,on mesure le pH de la solution obtenue et on trouve $p\text{H} = 11{,}0$. Montrez que l'hydroxyde de magnésium est une base forte.
Données : masses molaires : de H : $1 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; de O : $16\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; de Mg : $24{,}3\ g\cdot \text{mol}^{-1}$

Solution

$p\text{H} = 11$ donc $[H_3O^+] = 10^{-11}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Or $[H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$, donc $[HO^-] = \dfrac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$n_{HO^-} = 10^{-3} \times 0{,}25 = 2{,}50 \times 10^{-4}\ \text{mol}$. Le nombre de moles $Mg(OH)_2$ dissoutes est : $\dfrac{7{,}3 \times 10^{-3}}{58{,}3} = 1{,}25 \times 10^{-4}\ \text{mol}$.(58,3 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est la masse molaire de $Mg(OH)_2$).

Si la dissociation est totale, l'équation de la réaction est :



$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{\text{eau}} Mg^{2+} + 2\,HO^-$$

On doit donc avoir $n_{HO^-} = 2 \times n_{Mg(OH)_2}$ dissoutes, ce qui est le cas.
En conclusion, l'hydroxyde de magnésium réagit totalement avec l'eau pour donner deux moles de HO^- par mole dissoute : c'est une **base forte** (Dibase forte).

Solution commerciale d'acide chlorhydrique

La solution titrante d'acide chlorhydrique utilisée a une concentration $C' = 0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Celle-ci est préparée à l'aide d'une solution mère d'acide chlorhydrique de pourcentage massique égal à 30 % et de densité $d = 1{,}15$.
1. Calculez la concentration molaire C de la solution mère.
2. Quel volume V de la solution commerciale doit-on utiliser pour préparer 200 mL de cette solution titrante ?
Données : masses molaires : hydrogène 1 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; chlore 35,5 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; T = 298 K.

Solution

1. Densité d'un liquide $= \dfrac{\text{masse d'un volume V du liquide}}{\text{masse du même volume d'eau}}$.

Soit 1 L de solution mère, sa masse est de 1 150 g ; dans cette solution, la masse de HCl est : 30 % × 1 150 g = 345 g.

Or $M_{HCl} = 1 + 35,5 = 36,5\ g \cdot mol^{-1}$. Dans 1 L de solution mère, on a donc $\dfrac{345}{36,5} =$ 9,45 mol de HCl, d'où $\boldsymbol{C = 9,45\ mol \cdot L^{-1}}$.

2.

solution mère	solution fille
$C = 9,45\ mol \cdot L^{-1}$	$C' = 0,10\ mol \cdot L^{-1}$
$V = ?$	$V' = 0,200\ L$
$n_{HCl} = C \times V$	$n_{HCl} = C' \times V'$

On a $n_{HCl} = C \times V = C' \times V'$, donc $V = \dfrac{C' \times V'}{C} = 2,1\ mL$.

pH de solutions d'acide fort

On prendra $T = 298$ K

1. L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort.

1.1. Écrivez l'équation de sa réaction avec l'eau.

1.2. On dissout $2,0 \times 10^{-4}$ moles d'acide nitrique dans 100 cm^3 d'eau pure ; quel est le pH de la solution obtenue ?

2. L'acide perchlorique $HClO_4$ est un acide fort.

On dissout $0,12 \times 10^{-4}$ moles d'acide perchlorique dans 100 L d'eau pure ; quel est le pH de la solution obtenue ?

Solution

1.1. $HNO_3 + H_2O \longrightarrow NO_3^- + H_3O^+$: la réaction de HNO_3 avec l'eau est totale.

1.2. $C = \dfrac{2,0 \times 10^{-4}}{100 \times 10^{-3}} = 2,0 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1} > 10^{-6,5}$; on utilise la relation :

$$pH = -\log C \text{ donc } \boldsymbol{pH = 2,7}.$$

2. $C = \dfrac{0,12 \times 10^{-4}}{100} = 1,2 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1} < 10^{-6,5}$: on ne peut pas utiliser la relation $p\mathrm{H} = -\log C$.

Pour les ions perchlorate : $[ClO_4^-] = C = 1,2 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$.

Électroneutralité : $[H_3O^+] = [ClO_4^-] + [HO^-]$. Or, $[H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$. On déduit :

$$[H_3O^+]^2 - 1,2 \times 10^{-7}[H_3O^+] - 10^{-14} = 0$$

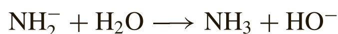
La seule solution positive donne : $[H_3O^+] \approx 1,8 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$, d'où $\boldsymbol{pH = 6,8}$.

pH de solutions de bases fortes

On prendra $T = 298$ K.
1. L'ion amidure NH_2^- est une base forte provenant de la dissolution du solide ionique $NaNH_2$.
1.1. Écrivez l'équation de sa réaction avec l'eau.
1.2. On dissout $1,2 \times 10^{-3}$ moles d'amidure de sodium ($NaNH_2$) dans 200 cm^3 d'eau pure ; quel est le pH de la solution obtenue ?
2. L'hydroxyde de sodium (NaOH) est une base forte.
On dissout $0,5 \times 10^{-7}$ moles d'hydroxyde de sodium dans 0,5 L d'eau pure ; quel est le pH de la solution obtenue ?

Solution

1.1. En solution, le cristal se dissout selon : $NaNH_2 \xrightarrow{\text{eau}} Na^+ + NH_2^-$
Puis les ions amidure réagissent totalement avec l'eau selon :



$$NH_2^- + H_2O \longrightarrow NH_3 + HO^-$$

1.2. $C = \dfrac{1,2 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 6,0 \times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} > 10^{-6,5}$; on utilise la relation : $p\text{H} = -\log K_e + \log C$ donc $\boldsymbol{p}\textbf{H} = 14 - \log(6,0 \times 10^{-3}) = \mathbf{11,8}$.

2. $C = \dfrac{0,5 \times 10^{-7}}{0,5} = 10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} < 10^{-6,5}$. On ne peut utiliser la relation $p\text{H} = -\log K_e + \log C$.

On a : $[Na^+] = C = 10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Électroneutralité : $[H_3O^+] + [Na^+] = [HO^-]$. Or, $[H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$. On déduit :

$$[H_3O^+]^2 + 10^{-7}[H_3O^+] - 10^{-14} = 0.$$

La seule solution positive donne : $[H_3O^+] \approx 6,2 \times 10^{-8}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, d'où $\boldsymbol{p}\textbf{H} = \mathbf{7,2}$.

FICHE 13

Acides et bases

I Acides et bases

- **Définition de BRÖNSTED**

Un **acide** est une espèce chimique capable de donner un ou plusieurs proton(s) H^+.

> **Exemples :** HCl ; CH_3COOH ; H_3O^+ ...

Une **base** est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs proton(s) H^+.

> **Exemples :** HO^- ; NH_3 ; Cl^- ...

Un **ampholyte** est une espèce chimique pouvant être soit un acide, soit une base.

> **Exemples :** H_2O ; $H_2PO_4^-$; HS^-.

- **Couple acido-basique**

À tout acide correspond une base (et inversement), par échange d'un proton H^+ : on forme des couples acido-basiques.

> **Exemples :** HCl / Cl^- NH_4^+ / NH_3 H_2O / HO^-.

L'acide et la base d'un couple sont dits conjugués.

- **Réaction acido-basique**

C'est une réaction pour laquelle il y a échange de proton H^+ entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

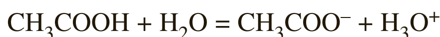
> **Exemples :** $HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$ $NH_4^+ + HO^- = NH_3 + H_2O$

La constante d'équilibre K^0 associée à chaque réaction permet de savoir si la réaction est quantitative ou limitée (*cf.* fiche 9).

- **Acides et bases fortes :** *cf.* fiche 12.
- **Acides et bases faibles**

Définition analogue sauf que la réaction avec l'eau est limitée.

Exemple : CH_3COOH est un acide faible



$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$$

II Constante d'acidité

- **Définition**

Soit HA un acide faible en solution aqueuse et A^- sa base conjuguée.
Il se produit : $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$

En exprimant les concentrations en mol · L^{-1}, on a :

$$K^0(T) = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]}$$

$K^0(T)$ est appelée **constante d'acidité K_a** du couple acide/base avec :

$$\boxed{K_a = \frac{[\text{base}] \times [H_3O^+]}{[\text{acide}]}}.$$

On définit également le pK_a du couple : $pK_a = -\log K_a$, donc :

$$\boxed{pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}} \qquad (1)$$

Exemple : À 298 K, pour le couple (CH_3COOH/ CH_3COO^-),

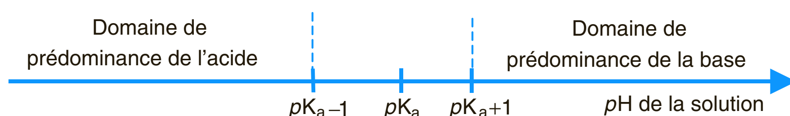
$$K_a = 10^{-4,8} \quad \text{et} \quad pK_a = 4,8.$$

Remarque :

$$pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0 \quad \text{et} \quad pK_a(H_2O/HO^-) = pK_e$$

- **Domaines de prédominance**

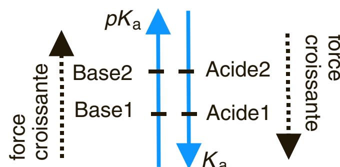
En utilisant (1), on déduit que : si [base] $>$ 10 $\times$ [acide], alors $pH > pK_a + 1$.
Et : si [acide] $>$ 10 $\times$ [base], alors $pH < pK_a - 1$.



Application à un indicateur coloré acido-basique : voir exercice

- **Classement des couples**

La valeur du K_a (donc du pK_a) caractérise l'aptitude de l'acide et de sa base conjuguée à réagir avec l'eau : on peut donc classer les couples.



- **Réaction prépondérante**

La réaction qui se produit le mieux en solution, appelée réaction prépondérante, est celle entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.
(On peut alors représenter la lettre γ, fléchée, analogue à l'oxydoréduction).

III Solution tampon

- **Définition**

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu :
- lors de l'addition modérée d'un acide ou d'une base ;
- lors d'une dilution modérée.

- **Préparation**

Une solution tampon contient en proportions voisines l'acide et sa base conjuguée :

$$[\text{acide}] \approx [\text{base}].$$

Conséquence : $pH \approx pK_a$

Réaction prépondérante

1. On considère une solution S d'acide éthanoïque CH_3COOH (acide faible) à 0,1 mol · L^{-1}. Calculez le pH de la solution. Justifiez les approximations effectuées au cours de ce calcul. Pour cette question, reportez-vous à votre cours.
2. On mélange un volume $V = 10{,}00$ mL de la solution S avec un volume V' d'une solution d'hydroxyde de sodium $(Na^+ + HO^-)$ de concentration $C' = 0{,}100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
2.1. La réaction prépondérante est : $CH_3CO_2H + HO^- \longrightarrow CH_3CO_2^- + H_2O$.
Justifiez cette affirmation.

2.2. Exprimez sa constante d'équilibre en fonction de K_a et K_e, puis calculez sa valeur.
2.3. Si $V' = 5{,}00$ mL, précisez :
– les concentrations molaires des composés de la réaction prépondérante ;
– les propriétés de la solution obtenue ;
– le pH de cette solution.
Données à 25 °C : $pK_e = 14{,}00$; $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4{,}76$.

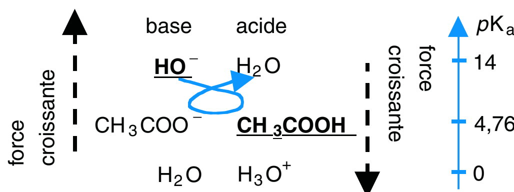
Solution

1. On utilise la relation $\mathbf{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log C) = \mathbf{2{,}88}$. En effet, la double condition $p\text{H} < pK_a - 1$ et $p\text{H} < 6{,}5$ est vérifiée.

2.1. **Méthode**

a) On note sur l'axe des pK_a (ou des K_a) les couples acido-basiques intervenant dans l'exercice.
b) On souligne les acides et bases présents initialement en quantité non négligeable.
c) On met en évidence l'acide le plus fort et la base la plus forte.
d) La réaction prépondérante est celle entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.

La réaction prépondérante est donc la réaction entre CH_3COOH et HO^-.



2.2. H_2O étant le solvant et la solution étant diluée (*cf.* fiche 9), on a :

$$K^0 = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] \times [HO^-]} = \frac{[CH_3COO^-] \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH] \times K_e} = \frac{K_a}{K_e}$$

$$\mathbf{K^0} = \frac{10^{-4{,}76}}{10^{-14}} \approx \mathbf{1{,}74 \times 10^9}.$$

2.3.

	CH_3CO_2H +	HO^- ⟶	$CH_3CO_2^-$ +	H_2O
quantités initiales (mol)	10^{-3}	$0{,}5 \times 10^{-3}$	0	excès
quantités à t en fonction de ξ	$10^{-3} - \xi$	$0{,}5 \times 10^{-3} - \xi$	ξ	excès
quantités finales (mol)	$10^{-3} - \xi_{max}$	$0{,}5 \times 10^{-3} - \xi_{max}$	ξ_{max}	excès

Le ξ_{max} à retenir est $\xi_{max} = 0{,}5 \times 10^{-3}$ mol ; la dernière ligne du tableau se réécrit :

quantités finales (mol)	$0{,}5 \times 10^{-3}$	0	$0{,}5 \times 10^{-3}$	excès

donc : $[\mathbf{CH_3CO_2H}] = \dfrac{0{,}5 \times 10^{-3}}{15 \times 10^{-3}} = \mathbf{3{,}3 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}}$;

$[\mathbf{CH_3CO_2^-}] = 3{,}3 \times 10^{-2}\ \mathbf{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathbf{HO^-}] = \mathbf{0}$.

La solution est une solution tampon car elle contient en proportions voisines l'acide et sa base conjuguée : $[\mathbf{CH_3CO_2H}] = [\mathbf{CH_3CO_2^-}]$. On conclut que $\boldsymbol{p}\mathbf{H} = \boldsymbol{p}\mathbf{K_a} = \mathbf{4{,}76}$.

Indicateur coloré acido-basique

Une eau exempte de sels minéraux peut être obtenue par distillation. Quand on recueille l'eau distillée goutte-à-goutte, l'eau dissout une petite quantité de dioxyde de carbone (ou gaz carbonique) de formule CO_2 présent dans l'air. Les valeurs des constantes d'acidité des couples acide / base que l'on peut obtenir à partir du dioxyde de carbone sont les suivantes :

- Couple $H_2O,CO_2/,HCO_3^-$, $K_{a1} = 4{,}5 \times 10^{-7}$.
- Couple HCO_3^-/CO_3^{2-}, $K_{a2} = 4{,}8 \times 10^{-11}$.

1. Représentez sur une échelle de pH les zones de prédominance de chacune des espèces mises en jeu dans les couples précédents.

2. Sur une eau distillée fraîchement préparée, une mesure de pH donne la valeur $p\mathrm{H} = 5{,}5$. Donnez l'expression du K_a pour le couple $H_2O,CO_2/HCO_3^-$.

3. Pour $p\mathrm{H} = 5{,}5$, quelle est la valeur du rapport des concentrations : $[H_2O,CO_2]/[HCO_3^-]$?

On désire préparer en vue d'un dosage, une solution de bleu de bromothymol (BBT). Pour cela, on dissout une petite quantité de BBT dans l'eau distillée préparée à la question 2 ($p\mathrm{H} = 5{,}5$).

Le pK_a du BBT a pour valeur 6,8.

La forme acide du BBT, que l'on notera HInd, a une couleur jaune. La forme basique de l'indicateur, que l'on notera Ind^-, a une couleur bleue.

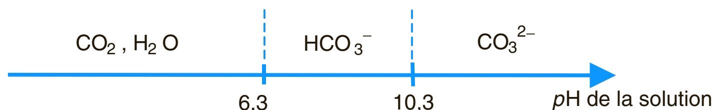
Représentez le diagramme des zones de prédominance de chacune des espèces mises en jeu et bien préciser les couleurs observées dans chacune des trois zones dont on admettra que la zone centrale a pour limites $pK_a - 1$ et $pK_A + 1$. Quelle sera la couleur de la solution de BBT ainsi préparée ?

Solution

1. $K_{a1} = 4{,}5 \times 10^{-7}$, donc $pK_{a1} = -\log 4{,}5 \times 10^{-7} = 6{,}3$.

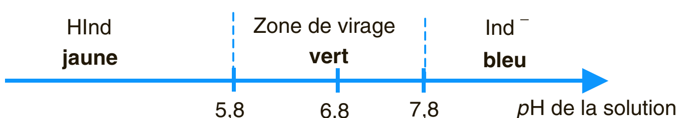
$K_{a2} = 4{,}8 \times 10^{-11}$, donc $pK_{a2} = -\log 4{,}8 \times 10^{-11} = 10{,}3$.

Le diagramme de prédominance des 3 espèces est :



2. $K_{a1} = \dfrac{[HCO_3^-] \times [H_3O^+]}{[CO_2,H_2O]}$.

3. $pH = 5{,}5$ donc $[H_3O^+] = 10^{-5,5}$; $\dfrac{[CO_2,H_2O]}{[HCO_3^-]} = \dfrac{[H_3O^+]}{K_{a_1}} = \mathbf{7{,}0}$.



Le *p*H étant de 5,5, la couleur de la solution de BBT est jaune.

Solution tampon

Pour récupérer l'argent des bains de blanchiment-fixage, on procède à l'électrolyse de ces solutions contenant l'ion argent Ag^+. Cette électrolyse est faite en milieu tamponné de $pH = 7{,}2$.

Les solutions des bains correspondent, en première approximation, au mélange tampon hydrogénosulfite / sulfite. Le pK_a du couple (HSO_3^- / SO_3^{2-}) est égal à 7,2.

1. Que peut-on dire des concentrations $[HSO_3^-]$ et $[SO_3^{2-}]$ dans le mélange tampon utilisé ?

2. Un volume de 1 L d'une telle solution a été préparé en dissolvant 12,6 g de sulfite de sodium Na_2SO_3. Quelle masse d'hydrogénosulfite de sodium $NaHSO_3$ a-t-il fallu ajouter pour obtenir le mélange tampon ?

Données : Masses molaires en $g \cdot mol^{-1}$:

$M(H) = 1$; $M(O) = 16$; $M(S) = 32$; $M(Na) = 23$.

Solution

1. La propriété du mélange tampon implique : $\mathbf{[HSO_3^-] \approx [SO_3^{2-}]}$.

2. La réaction de dissolution de Na_2SO_3 dans l'eau est : $Na_2SO_3 \longrightarrow 2Na^+ + SO_3^{2-}$.

$M_{Na_2SO_3} = 126\ g\cdot mol^{-1}$, donc $n_{Na_2SO_3}$ dissoutes $= \dfrac{12{,}6}{126} = 0{,}100\ mol = n_{SO_3^{2-}}$. De plus, la réaction de dissolution de $NaHSO_3$ dans l'eau est : $NaHSO_3 \longrightarrow Na^+ + HSO_3^-$.

Pour que le mélange soit une solution tampon, il faut :

$$n_{SO_3^{2-}} = n_{HSO_3^-} = 0{,}100\ mol, \text{ donc } n_{NaHSO_3} \text{ dissoutes} = 0{,}100\ mol.$$

Or $M_{NaHSO_3} = 104\ g\cdot mol^{-1}$, donc la masse m de $NaHSO_3$ dissoute est :

$$\boldsymbol{m} = n_{HSO_3^-} \times M_{NaHSO_3}, \text{ soit } \mathbf{10{,}4\ g}.$$

FICHE 14

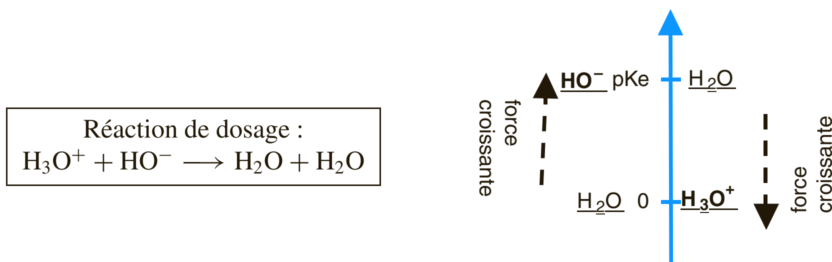
Dosages acido-basiques

I Dosage d'un acide fort

- **Réaction de dosage**

Soit HA l'acide fort ; $HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$; doser HA, c'est donc doser H_3O^+.

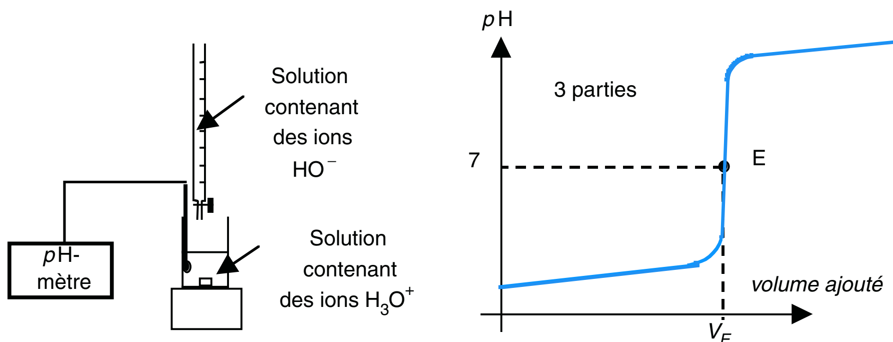
Réaction de dosage :
$H_3O^+ + HO^- \longrightarrow H_2O + H_2O$



$$\text{À 298 K, } K^0 = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$$

(réaction quantitative)

- **Suivi *p*H-métrique :**



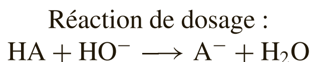
II Dosage d'une base forte

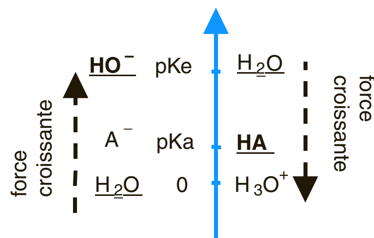
Ce dosage s'effectue de manière analogue à celui d'un acide fort, avec inversion des rôles des ions H_3O^+ et HO^-

III Dosage d'un acide faible

- **Réaction de dosage**

Soit HA l'acide faible ; on sait qu'il réagit peu avec l'eau.

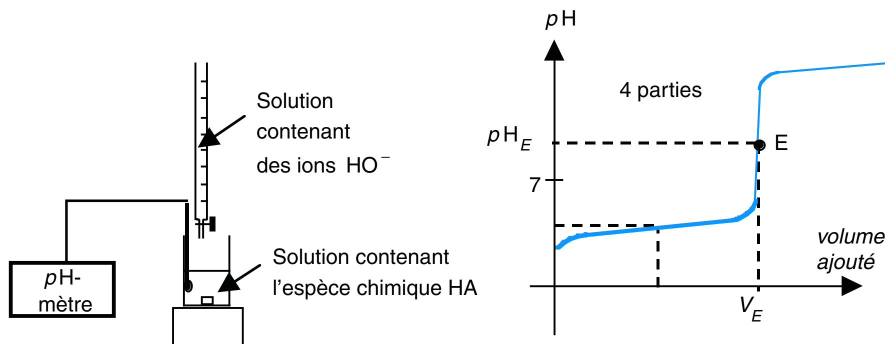




$$K^0 = \frac{[A^-]}{[HA] \times [HO^-]}$$

On montre que la réaction est quantitative ($K^0 \geqslant 10^4$) **si** $(pK_e - pK_a) \geqslant 4$

- **Suivi *p*H-métrique :**



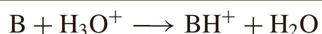
Remarque : À la demi-équivalence, la moitié de l'acide faible HA a réagi et s'est transformé en sa base conjuguée A^- donc $n_{HA} = n_{A^-}$

Or $pH = pK_a + \log\frac{[base]}{[acide]}$, donc $\boxed{\text{à la demi-équivalence : } pH = pK_a}$

Remarque : ceci n'est plus vrai si la force de l'acide est trop importante ou si la concentration de l'acide est trop faible.

IV Dosage d'une base faible

Ce dosage s'effectue de manière analogue à celui d'un acide faible, les ions H_3O^+ permettant le dosage de la base faible B



$$B + H_3O^+ \longrightarrow BH^+ + H_2O$$

Dosage d'un mélange de deux acides

À la sortie d'un réacteur industriel, on dose l'acide résiduaire de la solution, après dilution au centième, par de la soude de concentration $C_B = 0{,}05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La solution renferme 2 acides : l'un est un acide fort, l'acide chlorhydrique, l'autre est un acide faible, l'acide éthanoïque de $pK > 4$. On a $T = 25$ °C.

1. Quelle est la conséquence de la différence de force des acides sur le dosage du mélange ?

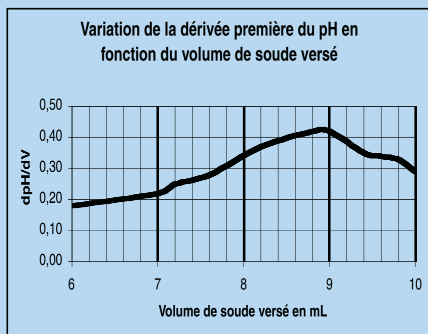
2. Le dosage d'un volume $V_A = 20$ mL de solution est réalisé à l'aide d'un équipement informatisé entièrement automatisé ayant fourni les documents ci-dessous.

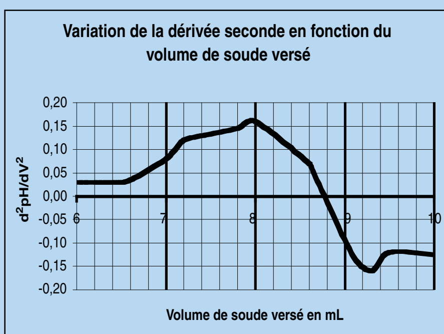
2.1. Déterminez soigneusement les deux points d'équivalence E_1 et E_2 et les placer sur la courbe p_H-métrique. On pourra s'aider des deux courbes dérivées jointes au document.

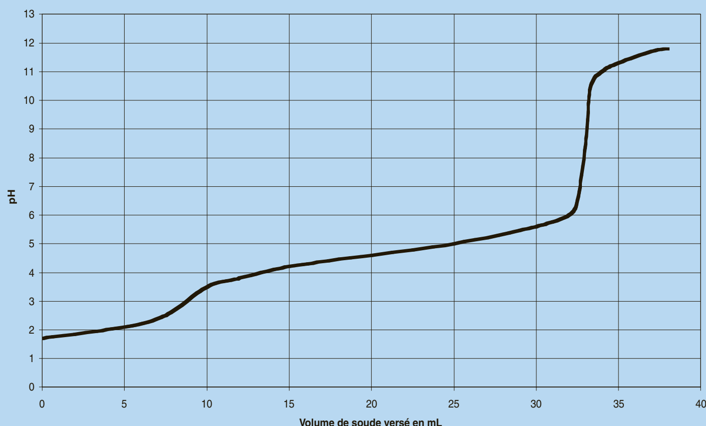
2.2. Calculez la concentration C_{A1} en acide chlorhydrique de la solution diluée.

2.3. Calculez la concentration C_{A2} en acide éthanoïque de la solution diluée.

2.4. Vérifiez que le pK_a de l'acide éthanoïque est 4,7.

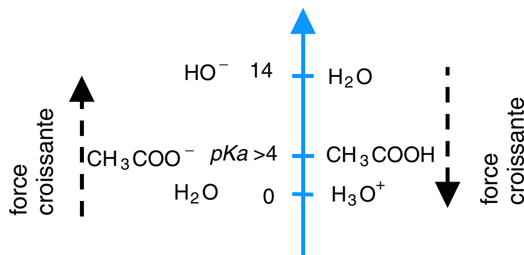






Solution

1. Initialement, la réaction prépondérante est celle de HO^- sur H_3O^+ : 1re réaction de dosage. Le dosage de CH_3COOH ne se fait que dans un 2e temps. On aura donc 2 sauts de *p*H.



2.1.

1re équivalence : la dérivée seconde s'annule.

$$\boldsymbol{V_{E1} = 8{,}8\ \text{mL}}$$

2e équivalence : méthode des tangentes.

$$\boldsymbol{V_{E2} = 33{,}3\ \text{mL}}$$

2.2. $\mathbf{H_3O^+ + HO^- \longrightarrow H_2O + H_2O}$

À l'équivalence, $n(H_3O^+)_{\text{initial}} = n(HO^-)_{\text{ajouté}} = 0{,}05 \times 8{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol

donc $C_{A1} = [H_3O^+]_{\text{initial}} = \dfrac{0{,}05 \times 8{,}8 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = \mathbf{0{,}022\ mol \cdot L^{-1}}$.

2.3. $\mathbf{CH_3COOH + HO^- = CH_3COO^- + H_2O}$

À l'équivalence,

$n(CH_3COOH)_{initial} = n(HO^-)_{ajouté} = 0{,}05 \times (33{,}3 - 8{,}8) \times 10^{-3} = 1{,}23 \times 10^{-3}$ mol

donc $\boldsymbol{C_{A2}} = [CH_3COOH]_{initial} = \dfrac{1{,}23 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 0{,}061\ \mathbf{mol \cdot L^{-1}}$.

2.4. La demi-équivalence du 2e dosage a lieu pour $v_{ajouté} = 20$ mL.

On sait que $pH = pK_a$; d'après le graphe, $\boldsymbol{pK_a \approx 4{,}7}$.

Dosage d'une solution de base forte

Pour nettoyer un métal, on utilise un bain de soude (solution d'hydroxyde de sodium) de 200 litres de concentration 2 $mol \cdot L^{-1}$.

Écrivez l'équation-bilan de la dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau.

Calculez la masse d'hydroxyde de sodium solide nécessaire pour obtenir 200 litres de solution de concentration de 2 $mol \cdot L^{-1}$.

Après plusieurs bains, la concentration en ions HO^- diminue. On prélève 10 mL du bain que l'on introduit dans une fiole jaugée de volume 1 L, et on complète avec de l'eau distillée. La solution obtenue est appelée solution S.

On effectue un dosage de 10 mL de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration 10^{-2} $mol \cdot L^{-1}$. À l'équivalence, le volume d'acide versé est 9,5 mL.

1. Écrivez l'équation-bilan de la réaction du dosage.

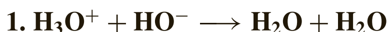
2. Calculez la concentration en ions HO^- de la solution S. Déduisez la concentration en ions HO^- du bain.

3. Le bain de soude est utilisable pour nettoyer le métal jusqu'à une concentration du bain de 1 $mol \cdot L^{-1}$ en ions hydroxyde. Le bain est-il encore utilisable ?

Données : Masses molaires atomiques : $M(Na) = 23\ g \cdot mol^{-1}$;
$M(O) = 16\ g \cdot mol^{-1}$; $M(H) = 1\ g \cdot mol^{-1}$; $M(Cl) = 35{,}5\ g \cdot mol^{-1}$.

Formule de l'hydroxyde de sodium (solide) : NaOH

Solution



1. $\mathbf{H_3O^+ + HO^- \longrightarrow H_2O + H_2O}$

2. À l'équivalence, $n(HO^-)_{initial} = n(H_3O^+)_{ajouté} = 10^{-2} \times 9{,}5 \times 10^{-3} = 9{,}5 \times 10^{-5}$ mol .

Donc $[\mathbf{HO^-}] = \dfrac{\mathbf{9{,}5 \times 10^{-5}}}{\mathbf{10 \times 10^{-3}}} = \mathbf{9{,}5 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}}$.

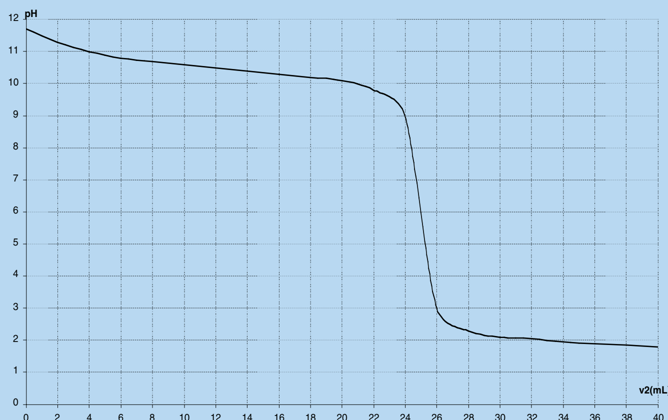
3.

solution mère	solution fille
C = ?	$C' = 9{,}5 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$
$V = 10$ mL	$V' = 1$ L
$n_{HO^-} = C \times V$	$n_{HO^-} = C' \times V'$

$C \times V = C' \times V'$, donc $C = 0{,}95\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} < 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: le bain n'est plus utilisable.

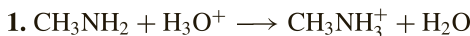
Dosage d'une solution de base faible

On dissout une masse m de méthylamine CH_3NH_2 dans de l'eau distillée à 25 °C pour obtenir un volume $v_0 = 500$ mL d'une solution S (CH_3NH_2 est une base faible en solution aqueuse).
À un volume $v_1 = 50$ mL de solution S contenue dans un bécher, on ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_2 = 0,10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe $p\text{H} = \text{f}(\textit{volume ajouté})$ est telle que :



1. Calculez la concentration molaire de la solution S en méthylamine.
2. Déduisez la masse m de méthylamine dissoute dans la solution S.
Données : $M(\text{H}) = 1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{N}) = 14\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solution


1. $CH_3NH_2 + H_3O^+ \longrightarrow CH_3NH_3^+ + H_2O$

D'après le graphe, on déduit que : $E(V_E = 25\ \text{mL}\ ;\ pH_E = 6)$.

À l'équivalence, $n(CH_3NH_2)_{\text{initial}} = n(H_3O^+)_{\text{ajouté}} = 0,1 \times 26 \times 10^{-3}$ mol

donc $[\mathbf{CH_3NH_2}] = \dfrac{26 \times 10^{-4}}{50 \times 10^{-3}} = \mathbf{0{,}052\ mol\cdot L^{-1}}$.

2. $M(CH_3NH_2) = 31\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, donc $C(CH_3NH_2) = 0{,}052 \times 31 = 1{,}6\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,
donc $\boldsymbol{m} = 1{,}6 \times 0{,}500 = \mathbf{800\ mg}$.

FICHE 15

Introduction à l'oxydo-réduction

I Définitions

- **Oxydant, réducteur**

- Un oxydant (noté Ox) est une espèce chimique capable de *capter* un ou plusieurs électrons (symbole : e^-).
- Un réducteur (noté Red) est une espèce chimique capable de *céder* un ou plusieurs électrons.

- **Oxydation, réduction**

Une oxydation est une perte d'électrons, une réduction est un gain d'électrons.

- **Couple rédox**

Un couple rédox (Ox/Red) est tel qu'il est possible de passer de la forme Ox à la forme Red par transfert de n électrons :



$$\mathrm{Ox} + n\mathrm{e}^- = \mathrm{Red}$$

Dans cette demi-équation électronique, le symbole « = » traduit la possibilité d'une réduction (de gauche à droite) ou d'une oxydation (de droite à gauche).
Le transfert d'électrons se fait soit directement en solution aqueuse soit à l'aide d'un circuit électrique.

- **Potentiel standard E^0**

Si les constituants Ox et Red d'un couple Ox/Red sont dans les conditions standard à T, on associe à la demi-équation : $\mathrm{Ox} + n\mathrm{e}^- = \mathrm{Red}$ l'enthalpie libre standard

$$\Delta_{1/2}G^0 = -nFE^0$$

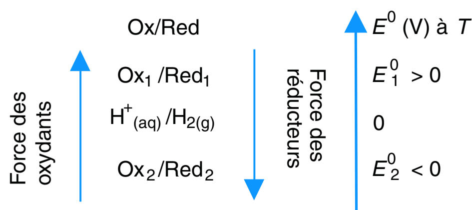
- F : nombre de Faraday (valeur absolue de la charge électrique d'une mole d'électrons : $1\ F = N_A \times |-e| \approx 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$).
- E^0 : potentiel standard (en V) du couple Ox/Red à T.

L'étude des piles rédox (*cf.* fiche 16) permet de préciser cet aspect.

II Réaction redox

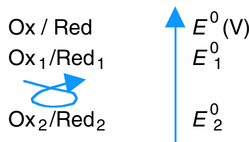
- **Classement des couples redox**

Le potentiel standard E^0, à T, d'un couple rédox caractérise le couple.
Par convention, le couple $H^+_{(aq)}$ / $H_{2(g)}$ a un potentiel standard $E^0 = 0$ V, $\forall T$.
Les couples rédox sont classés par potentiel standard croissant, indiquant les forces respectives des oxydants et des réducteurs.



- **Réaction rédox**

Elle met en jeu 2 couples rédox ; dans les conditions standard, à T, l'oxydant le plus fort d'un couple réagit avec le réducteur le plus fort de l'autre couple.
La réaction (équilibrée ou totale) est écrite en suivant la règle du « gamma » :



En traçant la lettre γ entre les deux couples étudiés, la réaction spontanée dans les conditions standard a pour équation *formelle* :



$$\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 = \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$$

Dans toute réaction rédox, l'oxydant est réduit et le réducteur est oxydé.

Remarque : l'équation-bilan ne doit pas contenir d'électrons.

- **Équilibrer une réaction rédox**

La méthode est proposée dans le premier exercice de la fiche.

III Nombre d'oxydation

On peut généraliser l'oxydoréduction en utilisant un outil : le nombre d'oxydation n.o. d'un élément. Sa valeur est soit négative, soit nulle, soit positive et on l'exprime en chiffres romains. Dans une liaison covalente entre 2 atomes, on attribue fictivement le doublet de liaison au plus électronégatif (*cf.* fiche 3) : cette charge fictive correspond au n.o.

- **Principe**

Dans une réaction rédox, le n.o. d'un oxydant (ou d'un de ses éléments) diminue alors que le n.o. d'un réducteur (ou d'un de ses éléments) augmente.

> **Conséquence :** un élément subit une oxydation si son n.o. augmente alors qu'il subit une réduction si son n.o. diminue.

- **Règles de détermination du n.o. d'un élément**

- Le n.o. d'un élément dans un corps simple est nul.

> **Exemple :** pour le corps simple Cl_2, $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} = 0$

- Le n.o. d'un élément dans un ion monoatomique est égal à sa charge électrique.

> **Exemple :** pour l'ion Al^{3+}, $\text{n.o.}_{(\text{Al})} = +\text{III}$; pour l'ion Cl^-, $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} = -\text{I}$.

- La somme algébrique des n.o. des atomes d'une molécule est nulle (en général, pour l'hydrogène, $\text{n.o.}_{(\text{H})} = +\text{I}$ et pour l'oxygène, $\text{n.o.}_{(\text{O})} = -\text{II}$).

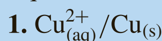
> **Exemple :** pour la molécule HBr, $\text{n.o.}_{(\text{H})} + \text{n.o.}_{(\text{Br})} = 0$ donc $\text{n.o.}_{(\text{Br})} = -\text{n.o.}_{(\text{H})}$, soit $\text{n.o.}_{(\text{Br})} = -\text{I}$.

- La somme algébrique des n.o. des atomes d'un ion polyatomique est égale à sa charge électrique.

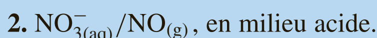
> **Exemple :** pour l'ion NO_3^-, $\text{n.o.}_{(\text{N})} + 3\text{n.o.}_{(\text{O})} = -\text{I}$, donc $\text{n.o.}_{(\text{N})} = -(3 \times (-\text{II})) - \text{I}$, soit $\text{n.o.}_{(\text{N})} = +\text{V}$.

Oxydation du cuivre

Équilibrez les demi-équations électroniques des couples rédox suivants :



1. $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$



2. $NO^-_{3(aq)}/NO_{(g)}$, en milieu acide.

3. Écrivez l'équation de la réaction rédox entre les deux couples dans les conditions standard. Justifiez le caractère quasi-total de la réaction à 298 K.

Données à 298 K : $E^0_{NO_3^-/NO} = 0{,}96$ V (à *p*H nul) ; $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34$ V.

Solution

1. $\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Cu_{(s)}}$: la conservation de l'élément cuivre Cu est assurée ; il en est de même de la conservation de la charge électrique.

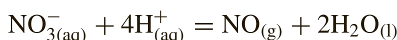
2. Pour le couple $NO^-_{3(aq)}$ / $NO_{(g)}$, la présence de l'élément oxygène oblige à appliquer la **méthode** suivante avec, à chaque étape, une écriture non définitive :

- Conservation de l'élément N : $NO^-_{3(aq)} = NO_{(g)}$
- Conservation de l'élément O : on ajoute autant de molécules H_2O qu'il y a d'éléments oxygène manquants.



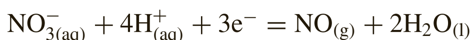
$$NO^-_{3(aq)} = NO_{(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

- Conservation de l'élément H : on ajoute autant d'ions $H^+_{(aq)}$ que d'éléments hydrogène manquant, *si le milieu est acide*.



$$NO^-_{3(aq)} + 4H^+_{(aq)} = NO_{(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

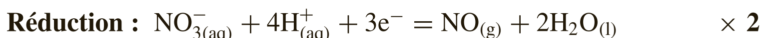
- Conservation de la charge électrique : on ajoute le nombre d'électrons nécessaires du côté de l'oxydant $NO^-_{3(aq)}$.



$$NO^-_{3(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^- = NO_{(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

C'est l'écriture définitive de la demi-équation électronique.

3. D'après les valeurs des potentiels standards des deux couples, l'oxydant le plus fort est l'ion NO_3^- et le réducteur le plus fort est le cuivre métallique Cu. Donc, NO_3^- est réduit et Cu est oxydé.

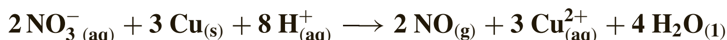


Réduction : $NO^-_{3(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^- = NO_{(g)} + 2H_2O_{(l)}$ $\quad\times$ **2**



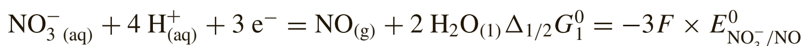
Oxydation : $Cu_{(s)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ $\quad\times$ **3**

Pour ne pas faire figurer d'électrons dans l'équation-bilan de la réaction, on applique les coefficients multiplicateurs indiqués ci-dessus pour chaque demi-équation, ce qui permet d'écrire :



$$\mathbf{2\,NO^-_{3\,(aq)} + 3\,Cu_{(s)} + 8\,H^+_{(aq)} \longrightarrow 2\,NO_{(g)} + 3\,Cu^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}}$$

Pour la réduction :



$$NO^-_{3\,(aq)} + 4\,H^+_{(aq)} + 3\,e^- = NO_{(g)} + 2\,H_2O_{(l)} \quad \Delta_{1/2}G^0_1 = -3F \times E^0_{NO_3^-/NO}$$

Pour l'oxydation :



$$Cu_{(s)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \qquad \Delta_{1/2}G^0_2 = +2F \times E^0_{Cu^{2+}/Cu}$$

Pour la réaction étudiée, $\Delta_r G^0 = (3 \times \Delta_{1/2}G^0_2) + (2 \times \Delta_{1/2}G^0_1)$ c'est-à-dire :

$\Delta_r G^0 = 6F \times (E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{NO_3^-/NO}) = -359$ kJ.mol^{-1} << 0 : la réaction envisagée est bien spontanée dans le sens direct.

La constante d'équilibre, à 298 K, est $K^0 = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)} = 9{,}0 \times 10^{62} (>> 10^4)$ ce qui confirme le caractère quasi-total de la réaction.

Le chlore et ses composés

1. Classez les composés suivants par nombre croissant d'oxydation du chlore.

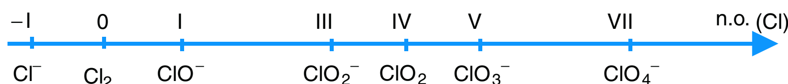
Ion chlorate	Ion chlorite	Ion chlorure	Dichlore	Ion hypochlorite	Dioxyde de chlore	Ion perchlorate
ClO_3^-	ClO_2^-	Cl^-	Cl_2	ClO^-	ClO_2	ClO_4^-

2. Parmi les ions, quel est celui qui ne peut être que réducteur ? Celui qui ne peut être qu'oxydant ? Toutes les autres espèces sont des ampholytes rédox (elles peuvent se comporter soit comme oxydant, soit comme réducteur, selon les conditions expérimentales).
3. Écrivez l'équation de la réaction de dismutation du dioxyde de chlore en chlorite et en chlorate.

Solution

1. Le n.o. de l'élément oxygène des espèces (ions et molécules) qui le contiennent est égal à –II.

- Ion chlorate : $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} + 3 \times \text{n.o.}_{(\text{O})} = -\text{I}$, donc : $\mathbf{n.o._{(Cl)} = +V}$.
- Ion chlorite : $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} + 2 \times \text{n.o.}_{(\text{O})} = -\text{I}$, donc : $\mathbf{n.o._{(Cl)} = +III}$.
- Ion chlorure : $\mathbf{n.o._{(Cl)} = -I}$.
- Molécule de dichlore : $2 \times \text{n.o.}_{(\text{Cl})} = 0$ donc : $\mathbf{n.o._{(Cl)} = 0}$.
- Ion hypochlorite : $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} + \text{n.o.}_{(\text{O})} = -\text{I}$ donc : $\mathbf{n.o._{(Cl)} = +I}$.
- Dioxyde de chlore : $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} + 2 \times \text{n.o.}_{(\text{O})} = 0$ donc : $\mathbf{n.o._{(Cl)} = +IV}$.
- Ion perchlorate : $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} + 4 \times \text{n.o.}_{(\text{O})} = -\text{I}$ donc : $\mathbf{n.o._{(Cl)} = +VII}$.



2. La plus petite valeur possible du $\text{n.o.}_{(\text{Cl})}$ est –I (correspondant à l'ion chlorure) donc le n.o. de l'ion chlorure ne peut qu'augmenter : **Cl^- est un réducteur**. La plus forte valeur possible du $\text{n.o.}_{(\text{Cl})}$ est + VII (correspondant à l'ion perchlorate) donc le n.o. de l'ion perchlorate ne peut que diminuer : **ClO_4^- est un oxydant**.

3. Dans chacun des deux couples rédox qui interviennent, le $\text{n.o.}_{(\text{Cl})}$ de l'oxydant est *supérieur* au $\text{n.o.}_{(\text{Cl})}$ du réducteur donc les deux couples à envisager sont : ClO_2/ClO_2^- et ClO_3^-/ClO_2. ClO_2 est oxydant dans le premier couple et réducteur dans le deuxième couple (on dit que le dioxyde de chlore ClO_2 se dismute).
Les couples sont classés et la règle du « gamma » est appliquée.

Réduction :

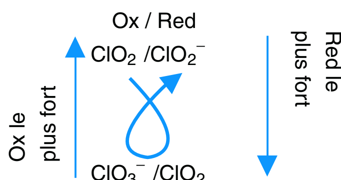


$ClO_2 + e^- = ClO_2^-$ (1)

Oxydation :

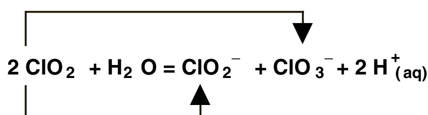


$ClO_2 + H_2O = ClO_3^- + 2H^+_{(aq)} + e^-$ (2)



L'équation-bilan de la réaction est obtenue en sommant (1) et (2) :

$\Delta n.o._{(Cl)} = V - IV = +I$: oxydation



$2\,ClO_2 + H_2O = ClO_2^- + ClO_3^- + 2\,H^+_{(aq)}$

$\Delta n.o._{(Cl)} = III - IV = -I$: réduction

On remarque que la réaction est telle que :

$$\sum(\Delta n.o._{(Cl)}) = 0.$$

Calcul d'un potentiel standard

En solution aqueuse, à 25 °C, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} participent aux couples :



$$Fe^{3+}/Fe^{2+}\ (E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77\ V) \quad \text{et} \quad Fe^{2+}/Fe\ (E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44\ V).$$

Calculez le potentiel standard $E^0_{Fe^{3+}/Fe}$, à 25 °C, du couple Fe^{3+}/Fe.

Solution

Les deux demi-équations électroniques et les enthalpies libres standard associées sont :



- $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ (1) $\qquad \Delta_{1/2}G^0_1 = -F \times E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$.



- $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ (2) $\qquad \Delta_{1/2}G^0_2 = -2F \times E^0_{Fe^{2+}/Fe}$.

De même, pour le couple Fe^{3+}/Fe :



- $Fe^{3+} + 3e^- = Fe$ (3) $\qquad \Delta_{1/2}G^0_3 = -3F \times E^0_{Fe^{3+}/Fe}$.

Il apparaît que cette demi-équation électronique s'obtient en sommant (1) et (2) ; par conséquent, $\Delta_{1/2}G^0_3 = \Delta_{1/2}G^0_1 + \Delta_{1/2}G^0_2$ soit :

$$-3F \times E^0_{Fe^{3+}/Fe} = -F \times E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 2F \times E^0_{Fe^{2+}/Fe}$$

Donc :

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 2E^0_{Fe^{2+}/Fe}}{3} = \frac{0{,}77 + \left(2 \times (-0{,}44)\right)}{3} = \mathbf{-0{,}037\ V}.$$

FICHE 16

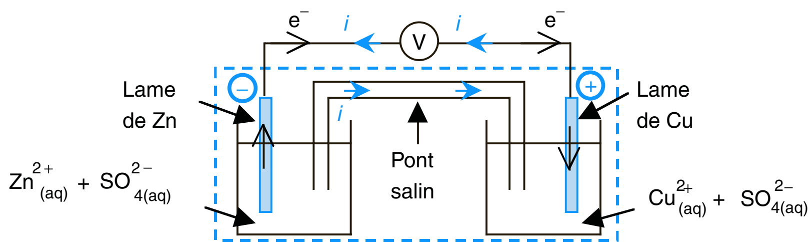
Piles rédox

I Constitution d'une pile rédox

- **Pile avec jonction**

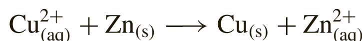
La pile (ou cellule) possède 2 compartiments (ou demi-pile) reliés par un pont (ou jonction) salin (ou ionique ou électrolytique).

Exemple : la pile *Daniell* ou pile cuivre-zinc.



Les deux lames métalliques constituent les électrodes nommées :
- *anode* où s'effectue l'*oxydation* du zinc : $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$.
- *cathode* où s'effectue la *réduction* du cuivre : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Cu_{(s)}$.

La réaction globale de fonctionnement de la pile est :



$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$$

Le transfert des électrons a lieu du réducteur $Zn_{(s)}$ vers l'oxydant $Cu^{2+}_{(aq)}$ de manière indirecte. Le pont salin permet :
- d'assurer la conduction électrique entre les compartiments grâce aux migrations des ions (les cations dans le sens de i dans le pont, les anions dans le sens contraire).
- d'assurer l'électroneutralité des solutions dans les deux compartiments.

- **Écriture conventionnelle**

À gauche : l'anode ; à droite : la cathode. La double barre symbolise le pont de jonction (séparation des 2 demi-piles).

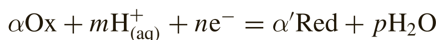


$$^{\ominus}Zn_{(s)}|Zn^{2+}_{(aq)}||Cu^{2+}_{(aq)}|Cu_{(s)}{}^{\oplus}$$

II Potentiel d'électrode

- **Formule de NERNST**

Pour le couple rédox associé à une électrode de la pile et dont la demi-équation électronique s'écrit, en milieu aqueux acide :



$$\alpha \text{Ox} + m\text{H}^+_{(aq)} + ne^- = \alpha' \text{Red} + p\text{H}_2\text{O}$$

Le potentiel d'électrode, à T, s'écrit, en fonction des activités :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^{\alpha}_{\text{Ox}} \times a^m_{\text{H}^+}}{a^{\alpha'}_{\text{Red}}}$$

Rappel sur les activités : consultez la fiche 9. L'activité du solvant H_2O est $\boldsymbol{a_{\text{solvant}} \approx 1}$ et n'apparaît pas dans le terme logarithmique.
Puisque $\ln Y = \log Y \times \ln 10$, la formule de Nernst se réécrit, à 298 K :

$$\boxed{E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{a^{\alpha}_{\text{Ox}} \times a^m_{\text{H}^+}}{a^{\alpha'}_{\text{Red}}}}$$

Remarque : pour une espèce dissoute en solution, son activité est égale à la valeur numérique de sa concentration exprimée en mol.L^{-1} ; pour un gaz, son activité est égale à la valeur numérique de sa pression exprimée en bar.

Exemple : $Cl_{2(g)} + 2e^- = 2Cl^-_{(aq)}$

$$E_{Cl_2/Cl^-} = E^0_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{p_{Cl_2}}{[Cl^-_{(aq)}]^2}$$

- **Potentiel et enthalpie libre**

Pour un couple rédox intervenant dans une demi-pile :

$$\boxed{\Delta_{1/2}G = -nFE_{\text{Ox/Red}} \quad \text{et} \quad \Delta_{1/2}G^0 = -nFE^0}$$

- **Potentiel standard**

Lorsque les concentrations des espèces dissoutes valent $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et les pressions des gaz valent $p^0 = 1$ bar alors $E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}}$.

- **Électrode standard à hydrogène E.S.H.**

Elle sert de référence des potentiels standard. Le couple rédox associé à cette demi-pile est $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$. Par convention : $E^0_{H^+/H_2} = 0$ quelque soit T.

L'écriture conventionnelle de la demi-pile est : $Pt|H_{2(g)}|H^+_{(aq)}||$ (avec $p\text{H} = 0$ et $p_{H_2} = 1$ bar). Son schéma est donné dans l'exercice 2.

Un classement des couples rédox est possible par réalisations de piles et mesures des f.e.m. correspondantes.

III Grandeurs électriques

- **Force électromotrice (f.é.m.)**

On l'appelle aussi tension à vide de la pile (tension à courant débité nul) ; on la note E et elle est égale, à tout instant, à la différence positive des potentiels d'électrodes (calculés par la formule de NERNST) de la pile.

$$\boxed{E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}}$$

- **Quantité d'électricité**

La quantité d'électricité Q (en coulomb C) délivrée par une pile rédox lorsqu'elle débite un courant constant i pendant une durée Δt est :

$$\boxed{Q = i \times \Delta t}$$

Cette quantité d'électricité est aussi : $Q = n(e^-) \times F$, où $n(e^-)$ représente la quantité (en mol) d'électrons échangés pendant la durée Δt.

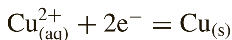
Électrode standard à hydrogène

On construit la pile : $^{\ominus}Pt|H_{2(g)}|H^+_{(aq)}||Cu^{2+}_{(aq)}|Cu_{(s)}{}^{\oplus}$ à l'aide d'une électrode à hydrogène.

1. Exprimez les potentiels d'électrode des deux couples rédox.
2. Quelles sont les expressions de ces potentiels dans les conditions standard avec $p\text{H} = 0$, $p_{H_2} = 1$ bar et $[Cu^{2+}_{(aq)}] = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Représentez un schéma de la pile.
3. La mesure de la tension à vide aux bornes de la pile permet d'obtenir par extrapolation une f.e.m. $E = 0{,}34$ V. Quelle grandeur détermine-t-on ?

Solution

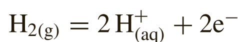
1. La demi-équation électronique correspondant à la réduction cathodique s'écrit :



$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Cu_{(s)}$$

Le potentiel d'électrode est : $E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \dfrac{0{,}059}{2}\log[Cu^{2+}_{(aq)}]$.

La demi-équation électronique correspondant à l'oxydation anodique s'écrit :



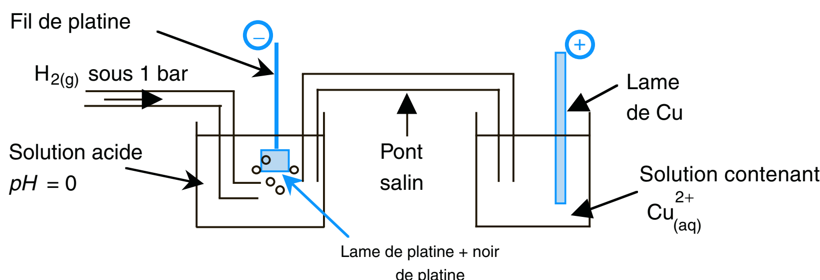
$$H_{2(g)} = 2\,H^+_{(aq)} + 2e^-$$

Le potentiel d'électrode est : $E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + \dfrac{0{,}059}{2}\log\dfrac{[H^+_{(aq)}]^2}{p_{H_2}}$.

Or $E^0_{H^+/H_2} = 0$, donc $E_{H^+/H_2} = \dfrac{\cancel{2} \times 0{,}059}{\cancel{2}}\log[H^+_{(aq)}] + \dfrac{0{,}059}{2}\log\dfrac{1}{p_{H_2}}$, c'est-à-dire :

$$E_{H^+/H_2} = -0{,}059\,pH - \frac{0{,}059}{2}\log p_{H_2}.$$

2. Dans les conditions standard, avec $pH = 0$ et $p_{H_2} = 1$ bar, le potentiel de l'anode est : $E_{H^+/H_2} = 0$. L'électrode standard à hydrogène (E.S.H.) sert d'électrode de référence (électrode de potentiel constant). Avec $[Cu^{2+}_{(aq)}] = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le potentiel de la cathode est : $E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu}$. Le schéma de la pile est représenté ci-après.



3. La f.e.m. de la pile est $E = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E_{H^+/H_2} = 0{,}34$ V.

Donc, $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34$ V. On accède à la valeur du potentiel standard du couple rédox $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$, à la température T.

On obtient par cette technique une méthode pour déterminer le potentiel standard à $pH = 0$ des couples rédox. Les réactions aux électrodes permettent de préciser si l'oxydant le plus fort est $H^+_{(aq)}$ ou l'oxydant du couple étudié. Un classement des couples par potentiel standard croissant est ainsi construit indiquant la force relative des oxydants (et réducteurs) des couples rédox.

Pile rédox

On considère la pile dont les deux compartiments sont formés :

– d'une solution contenant les ions fer II dans laquelle plonge une lame de fer ;

– d'une électrode de platine plongeant dans une solution acide contenant les ions $Cr_2O_7^{2-}$ et Cr^{3+}.

Les concentrations molaires, au début du fonctionnement, sont les suivantes :

– premier compartiment : $[Fe^{2+}] = 0{,}010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

– deuxième compartiment : $[Cr^{3+}] = [Cr_2O_7^{2-}] = 0{,}10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $p\text{H} = 1$.

Un voltmètre mis aux bornes de cette pile indique une différence de potentiels positive de 1,70 V entre l'électrode de platine et l'électrode de fer (reliée à la borne COM du voltmètre).

1. Faites un schéma de cette pile et indiquez ses polarités.

2. Lorsque la pile débite, indiquez le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.

3. Écrivez alors les réactions se produisant sur chaque électrode, et le bilan de ces réactions.

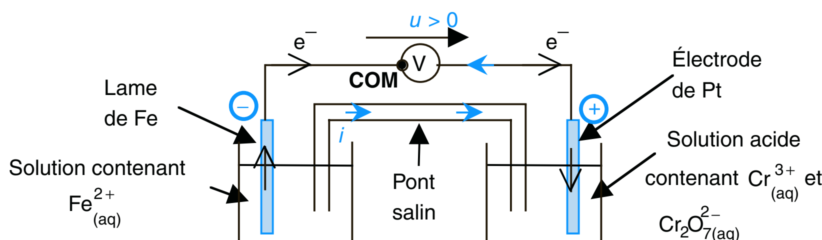
4. Calculez le potentiel pris par l'électrode de platine.

5. Quel est le potentiel de l'électrode de fer ? Calculez le potentiel standard d'oxydoréduction du couple Fe^{2+}/Fe.

Donnée à 298 K : $E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1{,}33$ V.

Solution

1. La différence de potentiels u positive indique que le potentiel de l'électrode de platine est supérieur à celui de l'électrode de fer. C'est donc l'électrode de platine qui est le pôle + de la pile.



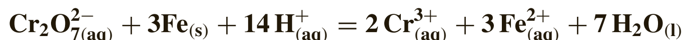
2. À l'extérieur de la pile, le courant i circule du pôle + vers le pôle − ; les électrons circulent, à l'extérieur de la pile, dans le sens opposé au sens de circulation du courant.

3. Le couple rédox présent dans le compartiment cathodique est $Cr_2O^{2-}_{7(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}$. Il y a réduction, en milieu acide, à la cathode donc :



$$Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 14\,H^{+}_{(aq)} + 6\,e^{-} = 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)} \qquad (1).$$

Le couple rédox présent dans le compartiment anodique est $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$. Il y a oxydation à l'anode donc : $Fe_{(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$ (2)
La réaction de fonctionnement s'obtient en faisant (1) + 3 × (2) donc :



$$\mathbf{Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 3Fe_{(s)} + 14\,H^+_{(aq)} = 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 3\,Fe^{2+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)}}$$

4. Le potentiel d'électrode de la demi-pile de droite est noté E_1.

$$E_1 = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - 0{,}14 \times pH + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} \quad \text{(cf. exercice suivant).}$$

Le calcul donne : $\boldsymbol{E_1} = 1{,}33 - 0{,}14 + \dfrac{0{,}059}{6}\log\dfrac{0{,}10}{0{,}10^2} = \mathbf{1{,}20\ V}$.

5. Pour une pile (dipôle générateur), la tension à ses bornes est $u = E - r \times i$ (la f.e.m. de la pile est E). En branchant un voltmètre de très grande résistance interne ($i \approx 0$), on a : $E \approx u = 1{,}70$ V (mesuré au début du fonctionnement).
Or, la f.e.m. de la pile est $E = E_1 - E_2$ en notant E_2 le potentiel d'électrode de la demi-pile de gauche (anode). On en déduit : $\boldsymbol{E_2} = E_1 - E = \mathbf{-0{,}50\ V}$.
La formule de Nernst appliquée au couple $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$ donne :

$E_2 = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \dfrac{0{,}059}{2}\log[Fe^{2+}_{(aq)}]$. Donc $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = E_2 - \dfrac{0{,}059}{2}\log[Fe^{2+}_{(aq)}]$ (l'activité du Fer solide est égale à 1).

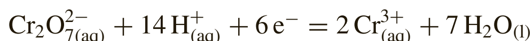
Par calcul : $\boldsymbol{E^0_{Fe^{2+}/Fe}} = -0{,}50 - \dfrac{0{,}059}{2} \times \log 0{,}010 = \mathbf{-0{,}44\ V}$.

Potentiel standard apparent

Soit la demi-pile : $||Cr_2O^{2-}_{7(aq)}|Cr^{3+}_{(aq)}|Pt$ associée au couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ de potentiel standard E^0.
1. Exprimez le potentiel d'électrode E de ce couple en fonction du pH.
2. On appelle potentiel standard apparent E^0_{app} le terme ($E^0_{Ox/Red} - b \times pH$) dans la formule de Nernst si $b \neq 0$. Quel est le potentiel standard apparent E^0_{app} du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$?

Solution

La demi-équation électronique du couple rédox étudié est (*cf.* fiche 15) :



$$Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 14\,H^+_{(aq)} + 6\,e^- = 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)}$$

La formule de Nernst appliquée à cette demi-équation s'écrit, à 298 K, :

$E = E^0 + \dfrac{0{,}059}{6}\log\dfrac{[Cr_2O_7^{2-}] \times [H^+_{(aq)}]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$, soit encore :

$$E = E^0 + \frac{0{,}059 \times 14}{6}\log[H^+_{(aq)}] + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}.$$

Puisque $pH = -\log[H^+_{(aq)}]$, alors $E = E^0 - 0{,}14 \times pH + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$.

Le potentiel standard apparent E^0_{app} du couple est donc : $E^0 - 0{,}14 \times pH$.

Remarque : l'électrode en platine (supposé inattaquable) assure uniquement la conduction électronique et n'intervient pas dans l'expression de E.

Oxydoréduction et thermochimie

On envisage la réaction, en milieu acide, entre l'oxydant MnO_4^- et les ions ferreux Fe^{2+}.

Données à 298 K :

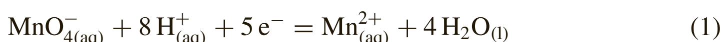
couple 1 : $MnO^-_{4(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$ $E^0_1 = 1{,}51$ V

couple 2 : $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$ $E^0_2 = 0{,}77$ V.

1. Écrivez les deux demi-équations électroniques puis l'équation-bilan de la réaction.
2. Exprimez $\Delta_{1/2}G$ pour les couples 1 et 2. En déduire l'expression de l'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction observée.
3. Calculez la constante d'équilibre K^0 de la réaction à 298 K.

Solution

1. La demi-équation électronique correspondant à la réduction des ions permanganate MnO_4^- s'écrit :



$$MnO^-_{4(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)} \quad (1)$$

Celle correspondant à l'oxydation des ions Fe^{2+} s'écrit :



$$Fe^{2+}_{(aq)} = Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \quad (2)$$

L'équation-bilan de la réaction entre MnO_4^- et Fe^{2+} est obtenue en sommant (1) et $5 \times (2)$:



$$\mathbf{MnO^-_{4(aq)} + 5\,Fe^{2+}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} \longrightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,Fe^{3+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}}$$

2. L'enthalpie libre associée à la demi-équation électronique du couple 1 est : $\Delta_{1/2}G_1 = -5\,F \times E_1$ alors que celle associée au couple 2 est : $\Delta_{1/2}G_2 = +F \times E_2$ (on prend le signe + car (2) correspond à l'oxydation).
L'enthalpie libre de la réaction observée est : $\Delta_r G = \Delta_{1/2}G_1 + 5 \times \Delta_{1/2}G_2$, c'est-à-dire : $\boldsymbol{\Delta_r G = -5\,F \times (E_1 - E_2)}$, les valeurs des potentiels E_1 et E_2 étant calculables par la formule de Nernst.
3. À l'équilibre, $\Delta_r G = 0$; on en déduit : $E_1 = E_2$. Les valeurs des potentiels rédox sont identiques donc la f.e.m. E de la pile est nulle. En utilisant la formule de Nernst, on obtient :

$$E_1^0 + \frac{0{,}059}{5}\log\frac{[MnO_4^-] \times [H^+_{(aq)}]^8}{[Mn^{2+}]} = E_2^0 + 0{,}059\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\Longrightarrow E_1^0 - E_2^0 = \frac{0{,}059}{5}\log\frac{[Fe^{3+}]^5 \times [Mn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^5 \times [MnO_4^-] \times [H^+_{(aq)}]^8}$$

Or, la constante d'équilibre de la réaction est :

$$K^0 = \frac{(a_{Fe^{3+}})^5 \times a_{Mn^{2+}} \times (a_{H_2O})^4}{(a_{Fe^{2+}})^5 \times a_{MnO_4^-} \times (a_{H^+_{(aq)}})^8}$$

On admet : $a_{H_2O} \approx 1$; l'activité d'une espèce dissoute X_i en solution est $\frac{[X_i]}{C^0}$; si on se dispense d'écrire C^0, alors : $K^0 = \frac{[Fe^{3+}]^5 \times [Mn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^5 \times [MnO_4^-] \times [H^+_{(aq)}]^8}$ (étant bien entendu qu'il s'agit des valeurs numériques des concentrations).
Finalement : $E_1^0 - E_2^0 = \frac{0{,}059}{5}\log K^0$. On en déduit l'expression de la constante d'équilibre à 298 K : $\boldsymbol{K^0} = 10^{\frac{5\times(E_1^0 - E_2^0)}{0{,}059}} \approx \mathbf{10^{63}}$. La réaction est donc quasi-totale dans le sens direct.

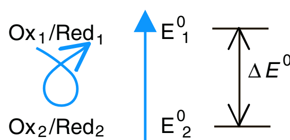
FICHE 17

Dosages rédox

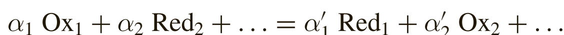
Réaction de dosage

- **Dosage direct**

Soit à doser le volume V d'une solution contenant le réducteur Red_2 par une solution d'oxydant Ox_1 de concentration molaire connue (on peut bien sûr doser Ox_1 par Red_2). Les couples rédox sont :



L'équation-bilan de la réaction de dosage est :



$$\alpha_1 \text{ Ox}_1 + \alpha_2 \text{ Red}_2 + \ldots = \alpha'_1 \text{ Red}_1 + \alpha'_2 \text{ Ox}_2 + \ldots$$

La réaction de dosage doit être rapide, unique et quantitative.
On considèrera que la réaction de dosage est quantitative si ΔE^0 entre les deux couples rédox, à 25 °C, est : $\Delta E^0 > \dfrac{0,30}{n}$ (en volt avec n : nombre d'électrons échangés) : dans ce cas, la constante d'équilibre de la réaction est $K^0 > 10^4$.

- **Équivalence rédox**

À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage.

Relation à l'équivalence :

- entre quantités de matière : $\dfrac{(n_{\text{Red}_2})_{\text{introduit}}}{\alpha_2} = \dfrac{(n_{\text{Ox}_1})_{\text{ajouté à l'équivalence}}}{\alpha_1}$.
- entre concentrations : $\dfrac{[\text{Red}_2] \times \text{V}}{\alpha_2} = \dfrac{[\text{Ox}_1] \times V_{\text{éq}}}{\alpha_1}$.

Le dosage peut être :

- colorimétrique : l'équivalence est repérée par un changement de couleur.
- potentiométrique : l'équivalence est déterminée par voie graphique (méthode de la courbe dérivée : se reporter au deuxième exercice).

Le cas d'un dosage indirect est vu dans le dernier exercice.

- **Indicateurs colorés rédox**

Ils sont choisis de telle sorte qu'ils virent de couleur au voisinage très proche de l'équivalence (empois d'amidon, orthophénanthroline...).

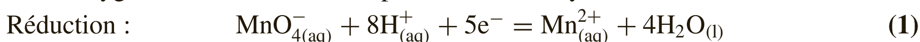
Dosage direct colorimétrique

On souhaite déterminer la concentration molaire C d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2. À cette fin, on en prélève 25 mL que l'on acidifie par une solution d'acide sulfurique et on verse progressivement à la burette une solution titrée (de couleur violette) de permanganate de potassium de concentration $C' = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}.
Données à 298 K et pH = 0 : $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51$ V ; $E^0_{O_2/H_2O_2} = 0{,}68$ V.

1. Écrivez l'équation-bilan de la réaction de dosage. Comment repère-t-on l'équivalence ? (L'ion Mn^{2+} est incolore en solution aqueuse).
2. Il faut verser 20 mL de solution de permanganate de potassium pour obtenir l'équivalence. Calculez la concentration C.

Solution

1. La règle du « gamma » indique que l'oxydant le plus fort est $MnO^-_{4(aq)}$: il est réduit. L'eau oxygénée est le réducteur le plus fort et est oxydée.

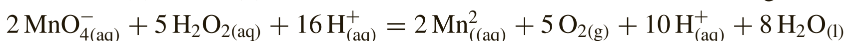


Réduction : $MnO^-_{4(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$ **(1)**

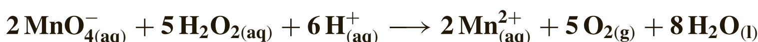


Oxydation : $H_2O_{2(aq)} = O_{2(g)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^-$ **(2)**

En faisant (1) × 2 + (2) × 5, on obtient le bilan de la réaction de dosage :

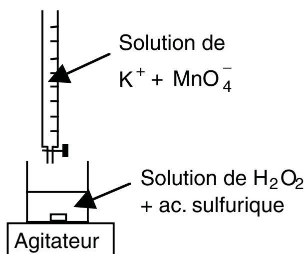


$$2\,MnO^-_{4(aq)} + 5\,H_2O_{2(aq)} + 16\,H^+_{(aq)} = 2\,Mn^2_{((aq)} + 5\,O_{2(g)} + 10\,H^+_{(aq)} + 8\,H_2O_{(l)}$$



$$\mathbf{2\,MnO^-_{4(aq)} + 5\,H_2O_{2(aq)} + 6\,H^+_{(aq)} \longrightarrow 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,O_{2(g)} + 8\,H_2O_{(l)}}$$

Remarque : le calcul de K^0 montrerait que cette réaction est quantitative.



Tant que l'équivalence rédox n'est pas atteinte, la solution contenue dans le bécher reste incolore. Une fois l'équivalence atteinte, la goutte de solution de permanganate de potassium versée en excès donne une coloration violette persistante.

Le dosage est dit auto-indicateur puisqu'il ne nécessite pas l'emploi d'un indicateur coloré rédox.

2. Au point d'équivalence : $\dfrac{(n_{H_2O_2})_{\text{introduit}}}{5} = \dfrac{(n_{MnO_4^-})_{\text{ajouté à l'équivalence}}}{2}$

La quantité $n_{H_2O_2}$ introduite est contenue dans $V = 25$ mL de solution de concentration $[H_2O_2] = C$. De plus, $[MnO_4^-] = C'$ et $V_{éq} = 20$ mL, donc :

$$\frac{C \times V}{5} = \frac{C' \times V_{éq}}{2} \text{ soit : } \boldsymbol{C} = \frac{5 \times C' \times V_{éq}}{2 \times V} = \mathbf{4{,}0 \times 10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}}.$$

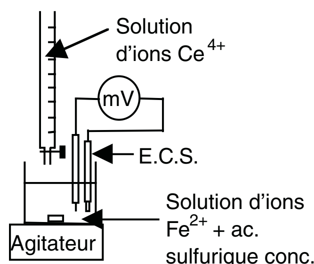
Dosage potentiométrique

On réalise le dosage de $V_1 = 10{,}0$ mL d'une solution d'ions Fe^{2+} (en milieu acide sulfurique concentré) par une solution titrante d'ions cerium Ce^{4+}.
Le dosage est suivi par potentiométrie : une électrode de mesure (platine) et une électrode de référence (E.C.S.) sont reliées à un millivoltmètre.
Le potentiel de l'E.C.S. par rapport à l'E.S.H. est $E_{E.C.S} = 246$ mV. Le graphe $E_{Pt} = (\Delta E + E_{E.C.S.})$ en fonction du volume V d'ions Ce^{4+} versé à la burette est représenté. La courbe dérivée $\dfrac{dE_{Pt}}{dV} = f(V)$ est également représentée.
1. Dessinez le montage de l'expérience puis écrivez l'équation-bilan de la réaction de dosage.
2. Déterminez graphiquement le volume équivalent ; en déduire la concentration des ions Fe^{2+} si $[Ce^{4+}] = 0{,}100\ mol{\cdot}L^{-1}$.
3.1. Déterminez graphiquement les coordonnées du point de demi-équivalence $E_{1/2}$.
3.2. Retrouvez la valeur du potentiel de ce point par la formule de Nernst.
Données : en milieu acide sulfurique concentré :

$$E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1{,}44 \text{ V} ; \quad E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}68 \text{ V}.$$

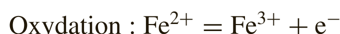
Solution

1. Le (très classique) dispositif expérimental est dessiné ci-contre.

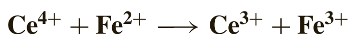


Les demi-équations électroniques sont :


Réduction : $Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$


Oxydation : $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$

L'équation-bilan de la réaction de dosage est :


$$\mathbf{Ce^{4+} + Fe^{2+} \longrightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}}$$

Remarque : dans les conditions expérimentales, les ions cérium et fer forment des complexes ; ceci est sans conséquence sur l'équation-bilan, les nombres d'oxydation de ces ions n'étant pas modifiés.

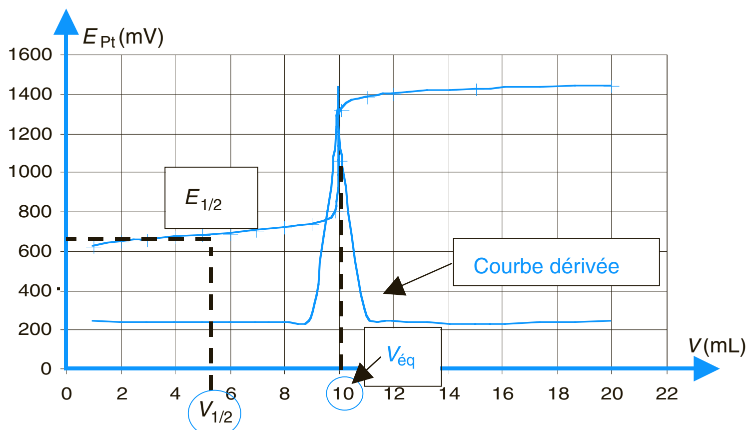
2. La courbe $E_{Pt}(V)$ présente, entre ses deux coudes, un saut de potentiel d'environ 700 mV dans lequel se situe le point équivalent. La courbe dérivée passe par un maximum dont l'abscisse est celle du volume équivalent : on lit $V_{éq} = 10{,}0$ mL (se reporter au graphe ci-après).

La réaction se fait mole à mole ; à l'équivalence :

$$(n_{Fe^{2+}})_{\text{introduit}} = (n_{Ce^{4+}})_{\text{ajouté à l'équivalence}}$$

$$[Fe^{2+}] \times V_1 = [Ce^{4+}] \times V_{éq}$$

Donc : $$[\mathbf{Fe^{2+}}] = \frac{[Ce^{4+}] \times V_{éq}}{V_1} = \frac{0{,}100 \times \cancel{10{,}0}}{\cancel{10{,}0}} = \mathbf{0{,}100\ mol \cdot L^{-1}}$$



3.1. À la demi-équivalence, $V_{1/2} = \frac{V_{éq}}{2} = 5{,}0$ mL. Le potentiel du point de demi-équivalence est $E_{1/2} \approx 700$ mV.

3.2. Avant l'équivalence, les ions présents dans le bécher de dosage sont les ions Fe^{2+}, Fe^{3+} et Ce^{3+}. Le potentiel pris par l'électrode de platine est celui du seul couple rédox présent : le couple Fe^{3+}/Fe^{2+}.

La formule de Nernst donne le potentiel rédox au point $E_{1/2}$:

$E_{1/2} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{3+}]_{1/2}}{[Fe^{2+}]_{1/2}}$ où $[Fe^{3+}]_{1/2}$ et $[Fe^{2+}]_{1/2}$ sont les concentrations de ces ions au point $E_{1/2}$.

On sait que :

$$(n_{Fe^{2+}})_{\text{introduit}} = (n_{Ce^{4+}})_{\text{ajouté à l'équivalence}} = [Ce^{4+}] \times V_{éq} = 0,100 \times 10 \times 10^{-3}$$
$$= 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

C'est l'avancement $\xi_{éq}$ de la réaction à l'équivalence.

À la demi-équivalence, l'avancement de la réaction est : $\dfrac{\xi_{éq}}{2} = 0,50 \times 10^{-3}$ mol.

Résumons la situation par la construction d'un tableau d'avancement.

	Fe^{2+}	+ Ce^{4+} $\longrightarrow$	Fe^{3+}	+ Ce^{3+}
quantités à la demi-équivalence (mol)	$1,0 \times 10^{-3} - \dfrac{\xi_{éq}}{2}$	0	$\dfrac{\xi_{éq}}{2}$	$\dfrac{\xi_{éq}}{2}$
quantités à l'équivalence (mol)	0	0	$\xi_{éq} = 1,0 \times 10^{-3}$	$\xi_{éq} = 1,0 \times 10^{-3}$

D'après le tableau, à la demi-équivalence :

$(n_{Fe^{2+}}) = 1,0 \times 10^{-3} - \dfrac{\xi_{éq}}{2} = 0,50 \times 10^{-3}$ mol et $(n_{Fe^{3+}}) = \dfrac{\xi_{éq}}{2} = 0,50 \times 10^{-3}$ mol.

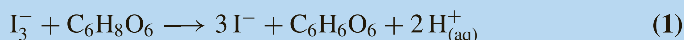
Donc : $\dfrac{[Fe^{3+}]_{1/2}}{[Fe^{2+}]_{1/2}} = 1$; la formule de Nernst se réécrit : $E_{1/2} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$.

Le potentiel de l'électrode de mesure, à la demi-équivalence, est le potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} (680 mV) : la valeur expérimentale est en accord avec cette valeur.

Remarque : à la double équivalence, $V = 2 \times V_{éq}$ et $E = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$.

Un peu de vitamine...

L'acide ascorbique ou vitamine C (formule $C_6H_8O_6$) est, outre son caractère acide, un réducteur. On fait réagir $V_1 = 10,0$ mL d'une solution d'acide ascorbique, de concentration C_1, et on y ajoute, *en excès*, $V_0 = 20,0$ mL d'une solution aqueuse de diiode (en réalité une solution d'ions triiodure I_3^-), de concentration $C_0 = 2,0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}. La solution d'ions I_3^- est de couleur brune. L'équation de la réaction est :



$$I_3^- + C_6H_8O_6 \longrightarrow 3\,I^- + C_6H_6O_6 + 2\,H^+_{(aq)} \qquad \textbf{(1)}$$

On dose ensuite l'excès d'ions I_3^- par une solution d'ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1} en présence d'empois d'amidon (ou thiodène). On indique qu'en présence d'empois d'amidon, une solution contenant des traces d'ions I_3^- a une teinte bleue foncée ; les ions iodure I^- et tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ sont incolores.

1. Déterminez la quantité d'ions I_3^- introduite.

2. Écrivez l'équation-bilan de la réaction de dosage entre les ions I_3^- restants et les ions $S_2O_3^{2-}$.

3. Calculez C_1 sachant que $V_{éq} = 12{,}0$ ml sont nécessaires pour obtenir la décoloration complète de la solution.

Données à 298 K : $E^0_{C_6H_6O_6/C_6H_8O_6} = 0{,}13$ V (à pH nul) ; $E^0_{I_3^-/I^-} = 0{,}54$ V ; $E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = 0{,}080$ V.

Solution

1. La quantité d'ions I_3^- introduite est : $\boldsymbol{n_{I_3^-}} = C_0 \times V_0 = \mathbf{4{,}0 \times 10^{-4}}$ **mol**.

3. Les ions I_3^- n'ayant pas réagi sont dosés par la solution d'ions thiosulfate. Les deux demi-équations électroniques sont :

Réduction : $I_3^- + 2\,e^- = 3\,I^-$

Oxydation : $2\,S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\,e^-$

L'équation-bilan traduisant la réaction de dosage est :



$$\mathbf{I_3^- + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow 3\,I^- + S_4O_6^{2-}} \qquad \textbf{(2)}$$

4. D'après **(1)**, $(n_{I_3^-})_{\text{consommé}} = (n_{C_6H_8O_6})_{\text{présent}} = C_1 \times V_1$.

D'après **(2)**, $(n_{I_3^-})_{\text{restant}} = \dfrac{(n_{S_2O_3^{2-}})_{\text{ajoutés à l'équivalence}}}{2} = \dfrac{C \times V_{éq}}{2}$.

Puisque $(n_{I_3^-})_{\text{total}} = C_0 \times V_0$, alors $(n_{I_3^-})_{\text{restant}} = (n_{I_3^-})_{\text{total}} - (n_{I_3^-})_{\text{consommé}}$ soit :

$\dfrac{C \times V_{éq}}{2} = C_0 \times V_0 - C_1 \times V_1$. On obtient : $C_1 = \dfrac{(2 \times C_0 \times V_0) - (C \times V_{éq})}{2 \times V_1}$.

Le calcul donne : $\boldsymbol{C_1} = \mathbf{3{,}4 \times 10^{-2}}$ **mol·L**$^{\mathbf{-1}}$.

L'équivalence est repérée de façon très nette par la décoloration complète de la solution de couleur bleue foncée (I_3^- avec l'empois d'amidon).

> **Remarque :** il s'agit d'un dosage indirect (ou dosage en retour ou encore dosage par différence) puisqu'on ne dose pas directement la vitamine C, mais l'excès d'ions I_3^- qui n'a pas réagi avec la vitamine C.

FICHE 18

Diagrammes potentiel-*p*H

I Présentation

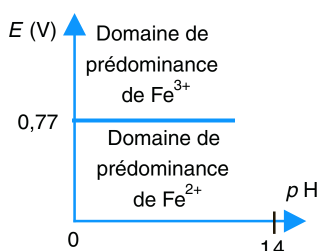
Le diagramme potentiel-*p*H (ou diagramme de Pourbaix), tracé pour un élément, fait apparaître un domaine de *prédominance* pour chaque espèce dissoute et un domaine d'existence pour chaque espèce solide. Les différents domaines sont séparés par des segments de droite frontières horizontaux, verticaux ou présentant une pente.
La concentration molaire de tracé, notée C_T, en espèces *dissoutes* est fixée et sur le segment de droite frontière, on écrit l'égalité des concentrations atomiques de l'élément.

II Construction

- **Domaines de prédominance**

Exemple : couple $Fe^{3+}/Fe^{2+}(E^0 = 0{,}77\ \text{V}$ à 298 K) : $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$. La relation de Nernst s'écrit : $E = 0{,}77 + 0{,}059 \log \dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$.

$E > 0{,}77\ \text{V} \Longleftrightarrow [Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$: l'ion Fe^{3+} *prédomine* devant l'ion Fe^{2+}.
$E < 0{,}77\ \text{V} \Longleftrightarrow [Fe^{2+}] > [Fe^{3+}]$: l'ion Fe^{2+} *prédomine* devant l'ion Fe^{3+}.



On a : $[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] = C_T$
Sur le segment de droite frontière qui sépare les 2 domaines, l'égalité des concentrations atomiques de l'élément Fe s'écrit :

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$$

donc, $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = \dfrac{C_T}{2} \Longrightarrow E = 0{,}77\ V$.

- **Domaines de prédominance et d'existence**

Se reporter au premier exercice de la fiche.

La construction d'un diagramme potentiel-*p*H se fait progressivement à partir des couples d'un élément.

III Diagramme potentiel-*p*H de l'eau

En milieu aqueux, il est nécessaire de connaître l'action de l'eau sur les espèces présentes.

- cas du couple $O_{2(g)}/H_2O(E^0 = 1{,}23\ \text{V})$:



$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2\,H_2O$: **oxydation de l'eau en O_2** (de droite à gauche).

La relation de Nernst s'écrit : $E = 1{,}23 - 0{,}059\ p\text{H}$ (en prenant $p_{O_2} = 1$ bar).
Si $E < 1{,}23 - 0{,}059\,p\text{H}$, alors l'oxydation de l'eau ne se produit pas.

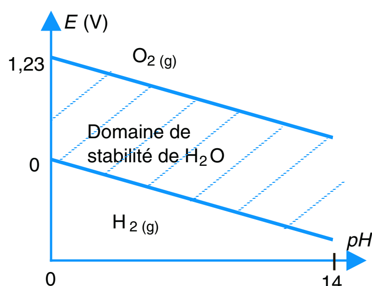
- cas du couple $H^+/H_{2(g)}(E^0 = 0\ \text{V})$:



$2\,H^+ + 2\,e^- = H_{2(g)}$ ou $2\,H_2O + 2\,e^- = H_{2(g)} + 2\,HO^-$: **réduction de l'eau en H_2**.

La relation de Nernst s'écrit : $E = -0{,}059\ p\text{H}$ (en prenant $p_{H_2} = p^0 = 1$ bar).

Si $E > -0{,}059\ p\text{H}$, alors la réduction de l'eau ne se produit pas.



Les 2 droites $E = f(p\text{H})$ sont parallèles (même pente).
Le domaine de stabilité *thermodynamique* de l'eau se situe entre ces 2 droites.

Remarque : ce domaine de stabilité *thermodynamique* est en réalité élargi pour des raisons *cinétiques*.

IV Utilisation d'un diagramme potentiel-*p*H

- Si une espèce d'un couple rédox Ox/Red possède un domaine commun avec celui de stabilité thermodynamique de l'eau, il n'y a pas de réaction observée entre cette espèce et H_2O. Il y a réaction dans le cas contraire (avec oxydation ou réduction de l'eau).
- En superposant les diagrammes potentiels-*p*H de deux éléments, on peut prévoir *thermodynamiquement* si deux espèces réagissent ensemble suivant qu'elles ont un domaine commun ou non.

Diagramme potentiel-pH du nickel

On limite le diagramme aux espèces suivantes
Solides : Ni ; NiO_2 ; $Ni(HO)_2$; Ions : Ni^{2+}.
La concentration C_T de l'espèce Ni^{2+} en solution est prise, par convention, égale à $1{,}0\cdot 10^{-3}$ mol$\cdot$L^{-1}.
1. Calculez le pH de précipitation de $Ni(HO)_2$ à partir d'une solution de Ni^{2+}.
2. Écrivez les demi-équations de réaction des différents couples rédox mis en jeu dans l'établissement du diagramme et exprimer le potentiel en fonction du pH dans le domaine de pH pour lequel un couple prédomine.
3. Tracez le diagramme potentiel-pH, en indiquant dans chaque domaine l'espèce prépondérante.
Données à 298 K et pH = 0 : $E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0{,}25$ V ; $E^0_{NiO_2/Ni^{2+}} = 1{,}59$ V.
Produit de solubilité de $Ni(HO)_2$: $pK_S = 16{,}0. pK_e = 14{,}0$.

Solution

1. Le précipité d'hydroxyde de nickel se forme si $P_i \geqslant K_S$ (*cf.* fiche 22), soit :

$[Ni^{2+}][HO^-]^2 \geqslant K_S$ ou encore $[Ni^{2+}] \times \left(\dfrac{K_e}{[H_3O^+]}\right)^2 \geqslant K_S$. On a donc :

$[H_3O^+] \leqslant K_e \times \left(\dfrac{C_T}{K_S}\right)^{\frac{1}{2}}$ donc : $-\log[H_3O^+] \geqslant -\log K_e - \dfrac{1}{2}(\log C_T - \log K_S)$.

Finalement, $p\text{H} \geqslant pK_e - \dfrac{1}{2}(\log C_T + pK_S)$. Le pH de début de précipitation de $Ni(HO)_2$ est donc $p\text{H} = 14{,}0 - \dfrac{1}{2}(16{,}0 + \log 1{,}0\cdot 10^{-3}) = \mathbf{7{,}5}$.

2. Demi-équations de réaction :

- cas du couple 1 : $Ni^{2+}/Ni_{(s)}$: $Ni^{2+} + 2e^- = Ni_{(s)}$. La relation de Nernst s'écrit :

$\boldsymbol{E_1} = -0{,}25 + \dfrac{0{,}059}{2}\log[Ni^{2+}]$ (valable si $p\text{H} < 7{,}5$). Sur la frontière, $\boldsymbol{E_1} = -0{,}25 + \dfrac{0{,}059}{2}\log 1{,}0\cdot 10^{-3} = \mathbf{-0{,}34\ V}$.

Ni^{2+} prédomine si $E > E_1$.

- cas du couple 2 : $NiO_{2(s)}/Ni^{2+}$: $NiO_{2(s)} + 4\,H^+ + 2e^- = Ni^{2+} + 2\,H_2O$

$\boldsymbol{E_2} = 1{,}59 + \dfrac{0{,}059}{2}\log[H^+]^4 - \dfrac{0{,}059}{2}\log[Ni^{2+}]$ (valable si $p\text{H} < 7{,}5$).

Sur la frontière, $\boldsymbol{E_2} = 1{,}59 - 4 \times \dfrac{0{,}059}{2}p\text{H} - \dfrac{0{,}059}{2}\log 1{,}0\cdot 10^{-3} = \mathbf{1{,}68 - 0{,}12\,pH}$.

$$\mathbf{Ni^{2+}\ prédomine\ si\ } \boldsymbol{E < E_2}.$$

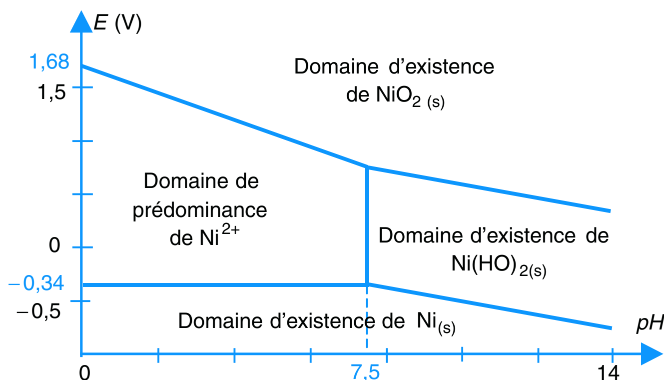
- cas du couple 3 : $NiO_{2(s)}/Ni(HO)_{2(s)}$: $NiO_{2(s)} + 2\,H^+ + 2\,e^- = Ni(HO)_{(s)}$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0{,}059}{2}\log[H^+]^2 = \boldsymbol{E_3^0} - 0{,}059\,p\mathbf{H}.$$

- cas du couple 4 : $Ni(HO)_{2(s)}/Ni_{(s)}$: $Ni(HO)_{2(s)} + 2\,H^+ + 2\,e^- = Ni_{(s)} + 2\,H_2O$ ou $Ni(HO)_{2(s)} + 2\,e^- = Ni_{(s)} + 2\,HO^-$

$$E_4 = E_4^0 + \frac{0{,}059}{2}\log[H^+]^2 = \boldsymbol{E_4^0 - 0{,}059\,p\mathrm{H}}.$$

3. Le diagramme potentiel-pH du nickel est donc le suivant :



Remarque : La valeur du potentiel standard E_3^0 du couple $NiO_{2(s)}/Ni(HO)_{2(s)}$ se déduit des relations précédentes.
Lorsque pH = 7,5 alors $E_2 = E_3$, soit

$$1{,}68 - (0{,}12 \times 7{,}5) = E_3^0 - (0{,}059 \times 7{,}5)$$

On obtient :

$$E_3^0 = 1{,}22\ \mathrm{V}$$

FICHE 19

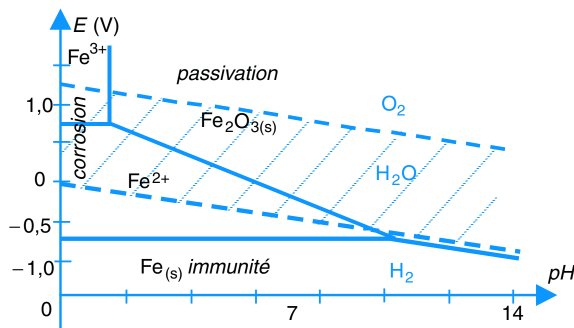
Corrosion et protection

I Corrosion électrochimique

- La corrosion électrochimique d'un métal M provoque son oxydation : si l'agent oxydant est en solution, il s'agit de corrosion *humide* (*sèche* dans le cas contraire). La corrosion humide peut être interprétée par l'existence de micropiles de corrosion.
- On distingue divers types de micropiles de corrosion : les piles galvaniques dues au contact de 2 métaux de nature différente ; les piles différentielles, par exemple dues à une différence de concentration de dioxygène dissous (effet EVANS) en présence d'un métal, etc.
- La corrosion peut être uniforme (toute la surface du métal est oxydée : rouille...) ou localisée (présence d'impuretés dans le métal...).

II Diagramme potentiel-*p*H de corrosion

Diagramme simplifié de corrosion du fer



Le diagramme est tracé avec $C_T = 1{,}0{\cdot}10^{-6}\text{mol{\cdot}L}^{-1}$.

Le domaine de stabilité *thermodynamique* de l'eau est superposé.

Le diagramme fait apparaître trois zones :

- La zone d'immunité : le métal fer est protégé.
- La zone de corrosion : le métal fer réagit pour donner Fe^{2+} ou Fe^{3+} (suivant l'oxydant). La corrosion est effective si $[Fe^{n+}] \geqslant 1{,}0{\cdot}10^{-6}\ \text{mol{\cdot}L}^{-1}$.

- La zone de passivation : le métal fer est oxydé et l'oxyde formé ($Fe_2O_{3(s)}$) en se déposant sur le fer forme une couche de protection (peu efficace pour Fe).

III Protection des métaux

- La protection par courant imposé fixe un potentiel au métal tel qu'il se situe dans sa zone d'immunité.
- La protection par revêtement métallique : la surface du métal à protéger est recouverte par une couche de métal plus réducteur (efficace tant qu'elle subsiste : cas de l'acier galvanisé) ou par une couche de métal moins réducteur (efficace si intacte et non poreuse : acier chromé).
- La protection par passivation du métal.

Courant de corrosion

Une cuve enterrée de fer est relié par un conducteur à un plot de zinc pur de masse $m = 100$ g. L'ensemble est placé dans un milieu supposé humide et neutre.
1. Indiquez les polarités de la pile électrochimique formée.
2. Le courant de corrosion de cette pile est $i = 2$ mA. Combien de temps faudrait-il théoriquement pour que le plot disparaisse complètement ?
Données : $M(\text{Zn}) = 65{,}4\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Faraday : $F = 96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Solution

1. Le plot de zinc constitue l'anode (pôle –) et sera de ce fait oxydé : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\,e^-$
La réduction de l'eau s'écrit : $2\,H_2O + 2\,e^- = H_2 + 2\,HO^-$.
La cuve joue le rôle de la cathode (pôle +).

2. L'oxydation de n mole de zinc libère une quantité de matière d'électrons $n(e^-) = 2 \times n$. La quantité d'électricité q correspondant est : $q = n(e^-) \times F$, or $q = i \times t$ et $n = \dfrac{m}{M(\text{Zn})}$. On en déduit : $i \times t = 2 \times \dfrac{m}{M(\text{Zn})} \times F$.

Donc :

$$t = \frac{2m \times F}{i \times M(\text{Zn})} = \frac{2 \times 100 \times 96\,500}{2.10^{-3} \times 65{,}4} = \mathbf{1{,}48 \cdot 10^8\ s}\ \text{(4 ans et 8 mois)}.$$

FICHE 20 Titres de l'eau

I Définitions préalables

On appelle équivalent (Eq) une mole de charges élémentaires.

1 Eq $\cdot$ L^{-1} est donc égal à une mole de charges élémentaires par litre.

Exemple : Si $[SO_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot$ L^{-1}, alors $[SO_4^{2-}] = 8$ mEq $\cdot$ L^{-1}.

II Alcalinité d'une eau

- **Définitions**

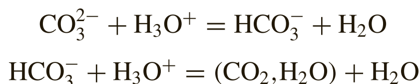
$$\boxed{\text{Alcalinité} = T.A. \quad \text{ou} \quad T.A.C.}$$

Titre alcalimétrique ($T.A.$) : il est lié à la quantité d'ions carbonate CO_3^{2-}
Titre alcalimétrique complet ($T.A.C.$) : il est lié à la quantité d'ions carbonate CO_3^{2-} **et** d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^- (ions bicarbonate).
Il existe un certain nombre de définitions ; il convient toujours d'utiliser celle donnée dans l'exercice.

- **Dosage de l'alcalinité**

Les ions CO_3^{2-} et HCO_3^- ayant le comportement d'une base faible, sont **dosés par les ions H_3O^+** selon les réactions sont quantitatives :

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ = HCO_3^- + H_2O$$



$$HCO_3^- + H_3O^+ = (CO_2, H_2O) + H_2O$$

III Dureté d'une eau

- **Définitions**

$$\boxed{\text{Dureté totale} = T.H.\text{total}}.$$

Titre Hydrotimétrique total ($T.H.$ total) : il est lié à la quantité d'ions calcium Ca^{2+} **et** d'ions magnésium Mg^{2+}
Il existe un certain nombre de définitions ; il convient toujours d'utiliser celle donnée dans l'exercice.

- Dureté permanente : $T.H.$ permanent ; c'est la dureté après que l'eau à doser ait subie une ébullition prolongée.
- Dureté temporaire : $T.H.$total $- T.H.$permanent.

- **Dosage de la dureté**

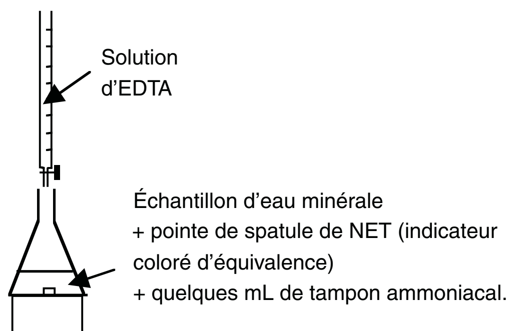
Les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont **dosés par l'ion actif Y^{4-} de l' EDTA** selon :



$$Ca^{2+} + Y^{4-} = [CaY]^{2-} \qquad \text{et} \qquad Mg^{2+} + Y^{4-} = [MgY]^{2-}$$

Les réactions sont quantitatives.

Montage



Dosage de la dureté d'une eau

Pour ce dosage on dispose d'une solution mère d'EDTA de concentration $C = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}. Pour obtenir la solution titrante, il faut diluer la solution mère d'EDTA.

1. On souhaite préparer 100 mL de solution fille de concentration molaire $C' = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}.

1.1. Quel volume de solution mère faut-il prélever ?

1.2. Précisez le matériel utilisé pour réaliser cette dilution.

2. Le pH de la solution obtenue est tel que la formule simplifiée de l'EDTA peut s'écrire Y^{4-}.

Les ions Ca^{2+} forment avec les ions Y^{4-} un complexe constitué d'un atome central et d'un ligand. Écrivez l'équation de la réaction de dosage.

3. La prise d'essai est constituée de 100 mL d'une eau contenant des ions Ca^{2+}. Le volume équivalent du dosage est $V_{éq} = 20$ mL.

3.1. Calculez la concentration des ions Ca^{2+} dans l'eau en mol · L^{-1} et en mEq · L^{-1}.

3.2. Déduisez son titre massique.

Donnée : Masse molaire atomique : $M(Ca) = 40{,}1$ g · mol^{-1}.

Solution

1.1

solution mère	solution fille
$C = 2 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C' = 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$V = ?$	$V' = 100\ \text{mL}$
$n(\text{Y}^{4-}) = C \times V$	$n(\text{Y}^{4-}) = C' \times V'$

On a : $n(\text{Y}^{4-}) = C \times V = C' \times V'$ donc $V = \dfrac{C' \times V'}{C} = \mathbf{5\ mL}$.

1.2. Le matériel nécessaire est une fiole jaugée de 100 mL et une pipette jaugée de 5 mL.



2. $\mathbf{Ca^{2+} + Y^{4-} = [CaY]^{2-}}$

3.1. À l'équivalence, $n(\text{Ca}^{2+})_{\text{initial}} = n(\text{Y}^{4-})_{\text{ajouté}} = 10^{-3} \times 20 \times 10^{-3}$ mol.

Donc $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = \dfrac{20 \times 10^{-6}}{100 \times 10^{-3}} = \mathbf{0{,}20 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} = 0{,}4\ mEq \cdot L^{-1}}$.

3.2. $C_{\text{m}} = 0{,}2 \times 10^{-3} \times 40{,}1 = \mathbf{8{,}02\ mg \cdot L^{-1}}$.

TAC d'une eau

Le titre alcalimétrique complet ($T.A.C.$) d'une eau minérale est le nombre représentant le volume de monoacide fort (en mL) de concentration égale à $0{,}020\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nécessaire pour doser 100 mL de cette eau en présence de (B.C.R.).

1. Représentez, sur un axe gradué en pH, les domaines de prédominance des trois espèces chimiques CO_3^{2-} ; CO_2,H_2O ; HCO_3^- présentes dans un échantillon d'eau minérale. Quelle propriété chimique possède une espèce chimique telle que HCO_3^- ?

2. La mesure du pH d'un échantillon de l'eau minérale étudiée donne : $p\text{H} = 7{,}2$. Calculer le rapport des concentrations $[CO_3^{2-}]$, $[HCO_3^-]$ dans cette eau. Concluez.

3. On prélève 50 mL d'eau minérale que l'on dose par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0{,}020\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence de B.C.R. Pour atteindre l'équivalence, il faut verser 14,8 mL de la solution acide.

3.1. Faites un schéma détaillé du montage.

3.2. Écrivez l'équation-bilan de la réaction de dosage.

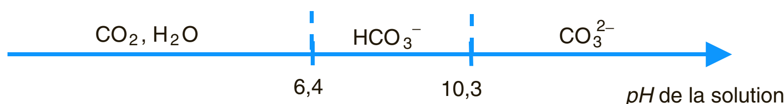
3.3. Calculez la concentration molaire, puis la concentration massique (en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) des ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale.

3.4. Quelle est la valeur du $T.A.C.$ de l'eau minérale ?

Données : pK_{a} des couples acido-basiques :
$CO_2,H_2O/HCO_3^-$ $pK_{\text{a}1} = 6{,}4$; HCO_3^-/CO_3^{2-} $pK_{\text{a}2} = 10{,}3$.
Zone de virage du vert de bromocrésol-rhodamine (B.C.R.) : 3,8 – 5,4.
Le B.C.R. a une teinte jaune pour $p\text{H} \leqslant 3{,}8$ et une teinte bleue pour $p\text{H} \geqslant 5{,}4$.
Masses molaires atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$.

Solution

1.



HCO_3^- peut jouer le rôle d'acide ou de base : c'est un ampholyte.

2. Au couple HCO_3^-/CO_3^{2-} correspond la relation :

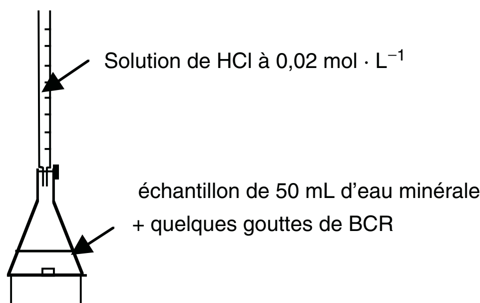
$$pH = pK_a + \log\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \text{ donc } 7{,}2 = 10{,}3 + \log\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}.$$

Soit $\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 7{,}9 \times 10^{-4}$:

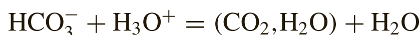
les ions CO_3^{2-} *sont donc minoritaires devant les ions* HCO_3^-

3.1.

Montage :



3.2. L'équation-bilan de la réaction de dosage est :



$$HCO_3^- + H_3O^+ = (CO_2,H_2O) + H_2O$$

3.3. À l'équivalence, $\left(n_{HCO_3^-}\right)_{\text{initial}} = \left(n_{H_3O^+}\right)_{\text{ajoutés}} = 0{,}02 \times 14{,}8 \times 10^{-3}$ mol.

Donc $[HCO_3^-] = \frac{0{,}296 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} = 5{,}9 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Or $M(HCO_3^-) = 1 + 12 + 48 = 61\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

donc $C_m(HCO_3^-) = 5{,}9 \times 10^{-3} \times 61 = 361\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.4. $TAC = 2 \times 14{,}8\ \text{mL} = 29{,}6\ \text{mL}$.

Dosage de l'alcalinité d'une eau

On souhaite connaître l'alcalinité d'une eau ; pour cela, on prélève 10,0 mL d'eau que l'on dose par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0{,}010\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le dosage est suivi par pH-métrie ; on obtient le graphe ci-après.
Les volumes équivalents correspondant aux deux sauts sont $V_{E1} = 3{,}5$ mL et $V_{E2} = 14$ mL.

Données : $CO_2,H_2O/HCO_3^-\ pK_{a1} = 6{,}4$; $HCO_3^-/CO_3^{2-}\ pK_{a2} = 10{,}3$.
Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$.

1. Écrivez l'équation-bilan de la réaction qui se produit pour $V < V_{E1}$; en déduire la concentration molaire, puis la concentration massique des ions CO_3^{2-} pour l'eau analysée.

2. Écrivez l'équation-bilan de la réaction qui se produit pour $V_{E1} < V < V_{E2}$ (justifiez) ; en déduire la concentration molaire, puis la concentration massique des ions HCO_3^- pour l'eau analysée.

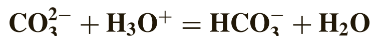


Solution

1.

base	acide	pK_a
HO^-	H_2O	14
CO_3^{2-}	HCO_3^-	10,3
HCO_3^-	(CO_2, H_2O)	6,4
H_2O	H_3O^+	0

Avant la première équivalence, la réaction prépondérante est :

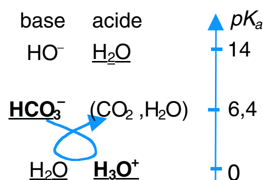


$$CO_3^{2-} + H_3O^+ = HCO_3^- + H_2O$$

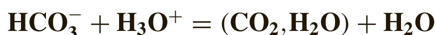
À l'équivalence E_1, $n(CO_3^{2-})_{initial} = n(H_3O^+)_{ajouté} = 0{,}01 \times 3{,}5 \times 10^{-3}$ en mol. Donc :

$$[CO_3^{2-}] = \frac{3{,}5 \times 10^{-5}}{10 \times 10^{-3}} = \mathbf{3{,}5 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}} \text{ et } \mathbf{C_m(CO_3^{2-}) = 210\ mg \cdot L^{-1}}.$$

2.



Entre la première et la deuxième équivalence (il n'y a plus d'ions CO_3^{2-}), la réaction prépondérante est :



$$\mathbf{HCO_3^- + H_3O^+ = (CO_2, H_2O) + H_2O}$$

À l'équivalence E_2, $n(HCO_3^-)_{initial} + n(HCO_3^-)_{apparus} = n(H_3O^+)_{ajouté}$. Or :

$$n(H_3O^+)_{ajouté} = 0{,}01 \times (14 - 3{,}5) \times 10^{-3} \text{ (en mol).}$$

Comme :

$n(HCO_3^-)_{apparus} = 0{,}01 \times 3{,}5 \times 10^{-3}$ (en mol),

on a : $n(HCO_3^-)_{initial} = 7 \times 10^{-5}$ mol.

On déduit :

$$[HCO_3^-]_{initial} = \frac{7 \times 10^{-5}}{7 \times 10^{-3}} = \mathbf{7 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}} \text{ et } \mathbf{C_m(HCO_3^-) = 427\ mg \cdot L^{-1}}.$$

Les ions HCO_3^- ayant réagi à la 2e équivalence sont à la fois les ions présents initialement mais aussi ceux apparus lors de la 1re équivalence.

FICHE 21

Traitement des eaux

I Résines échangeuses d'ions

- **Présentation**

Les résines échangeuses d'ions sont constituées par des billes formées de macromolécules de formule chimique : **R–site actif, ion**.
Le site actif retient un ion par attraction électrostatique, cet ion pouvant être remplacé par un autre ion différent de même signe.

- Les résines anioniques permettent l'échange d'anions.
- Les résines cationiques permettent l'échange de cations.

Exemples : résine anionique : $R{-}N^+(CH_3)_3,Cl^-$
résine cationique : $R{-}SO_3^-,H^+$.

- **L'échange d'ions**

Il se traduit par l'équilibre suivant :


R–site actif, ion1 + ion2 = R–site actif, ion2 + ion1

L'ion 2 « prenant la place » de l'ion 1, le taux de fixation dépendant de la constante d'équilibre de la réaction.

Exemple : $2(R{-}SO_3^-,Na^+) + Ca^{2+} = (R{-}SO_3^-)_2,Ca^{2+} + 2\ Na^+$

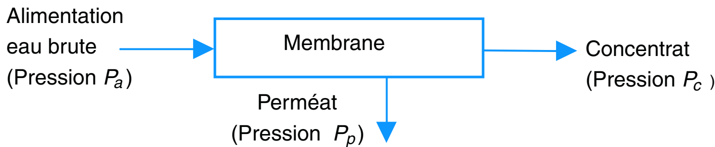
Remarque : les résines doivent périodiquement être régénérées ; il suffit alors de faire passer sur la résine une solution concentrée contenant l'ion 1 pour déplacer l'équilibre dans le sens inverse.

II Membranes

- **Présentation**

Elles sont constituées par des parois filtrantes qui ne laissent passer que les ions dont la taille est inférieure à une limite appelée seuil de coupure.
On distingue, selon une qualité croissante de filtration : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse.

- **L'osmose inverse**



L'osmose inverse laisse en théorie passer le solvant mais pas les ions : on obtient ainsi une eau très pure. L'osmose inverse se produit lorsque la pression transmembranaire P_{tmb} est supérieure à la pression osmotique Π de l'eau. On a :

$$P_{tmb} = \left(\frac{P_a + P_c}{2} - P_p\right).$$

$$\boxed{\Pi = i \times c \times R \times T}$$

Avec i = nombre d'espèces d'ions constituant le soluté.
c = concentration de la solution (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).
T = température (en K).
R = constante des gaz parfaits = $8{,}31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Fixation des ions par une résine anionique

Une eau industrielle possède les caractéristiques suivantes :

$$C_\text{m}(\text{Ca}^{2+}) = 4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ ;\quad C_\text{m}(\text{NO}_3^-) = 80\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ ;\quad T.A.C. = 9\ °\text{F}\ ;$$
$$[\text{SO}_4^{2-}] = 12\ °\text{F}\ ;\quad p\text{H} = 7{,}3.$$

100 % du débit d'eau passe sur une résine anionique de formule chimique $\text{R–N}^+(\text{CH}_3)_3,\text{Cl}^-$ ayant un taux de fixation :

- De 100 % pour les ions sulfate.
- De 85 % pour les ions nitrate.
- De 30 % pour les ions bicarbonate.

Données : $M_{Ca} = 40\ g \cdot mol^{-1}$; $M_N = 14\ g \cdot mol^{-1}$; $M_O = 16\ g \cdot mol^{-1}$.
$CO_2,H_2O/HCO_3^-$ $pK_{a1} = 6{,}3$; HCO_3^-/CO_3^{2-} $pK_{a2} = 10{,}3$.
$5\ °F = 1\ mEq \cdot L^{-1}$; $T.A.C. = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$.

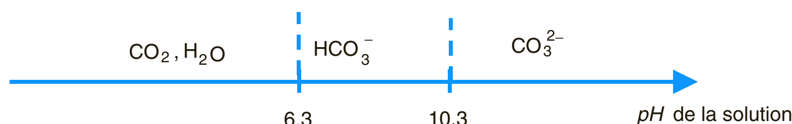
1. Déterminez les ions présents dans l'eau brute ainsi que leur concentration en $mEq \cdot L^{-1}$.

2. Donnez les équations des équilibres de fixation des ions.

3. Déterminez les concentrations des ions dans l'eau traitée.

Solution

1. Le diagramme de prédominance montre qu'à $pH = 7{,}3$, les ions bicarbonate sont majoritaires, les ions carbonate étant négligeables.



D'où $T.A.C. = [HCO_3^-]$, donc :

$[\mathbf{HCO_3^-}] = 9\ °F = \mathbf{1{,}8\ mEq \cdot L^{-1}}$ et $[\mathbf{SO_4^{2-}}] = 12\ °F = \mathbf{2{,}4\ mEq \cdot L^{-1}}$.

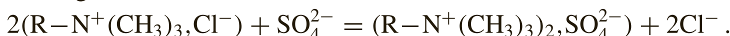
- $C_m(NO_3^-) = 0{,}080\ g \cdot L^{-1}$; or $M(NO_3^-) = 62\ g \cdot mol^{-1}$ donc :

$$[\mathbf{NO_3^-}] = 1{,}29 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} = \mathbf{1{,}29\ mEq \cdot L^{-1}}.$$

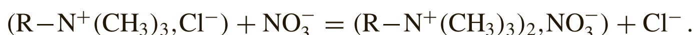
- $C_m(Ca^{2+}) = 0{,}004\ g \cdot L^{-1}$; or $M(Ca^{2+}) = 40\ g \cdot mol^{-1}$ donc :

$$[\mathbf{Ca^{2+}}] = 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1} = 2 \times 10^{-4}\ Eq \cdot L^{-1} = \mathbf{0{,}2\ mEq \cdot L^{-1}}.$$

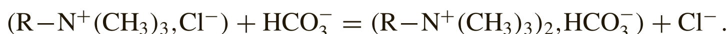
2. Les ions Ca^{2+} ne sont pas fixés par une résine anionique. Les ions sulfate, nitrate et bicarbonate réagissent selon :



$$2(R{-}N^+(CH_3)_3,Cl^-) + SO_4^{2-} = (R{-}N^+(CH_3)_3)_2,SO_4^{2-}) + 2Cl^-.$$



$$(R{-}N^+(CH_3)_3,Cl^-) + NO_3^- = (R{-}N^+(CH_3)_3)_2,NO_3^-) + Cl^-.$$



$$(R{-}N^+(CH_3)_3,Cl^-) + HCO_3^- = (R{-}N^+(CH_3)_3)_2,HCO_3^-) + Cl^-.$$

3. Compte tenu des pourcentages de fixation au niveau des résines, on a :



$2{,}4\ mEq \cdot L^{-1}(SO_4^{2-}) \longrightarrow 2{,}4\ mEq \cdot L^{-1}\ (Cl^-)$.



$1{,}29\ mEq \cdot L^{-1}(NO_3^-) \longrightarrow 0{,}19\ mEq \cdot L^{-1}(NO_3^-) + 1{,}10\ mEq \cdot L^{-1}\ (Cl^-)$.



$1{,}8\ mEq \cdot L^{-1}(HCO_3^-) \longrightarrow 1{,}26\ mEq \cdot L^{-1}(HCO_3^-) + 0{,}54\ mEq \cdot L^{-1}\ (Cl^-)$.

Conclusion : la composition de l'eau traitée est :

$[\mathbf{NO_3^-}] = \mathbf{0{,}19\ mEq \cdot L^{-1}}$; $[\mathbf{HCO_3^-}] = \mathbf{1{,}26\ mEq \cdot L^{-1}}$; $[\mathbf{Cl^-}] = \mathbf{4{,}04\ mEq \cdot L^{-1}}$.

Osmose inverse

Une eau industrielle caractérisée par une concentration de $75\ mg \cdot L^{-1}$ en NaCl et $12{,}8\ g \cdot L^{-1}$ en $NaNO_3$, est traitée par un module d'osmose inverse.

La température est de 25 °C ; la pression du concentrat est de 4,5 bars et celle du perméat de 1,5 bars. On donne :
$M_{\text{Na}} = 23\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35{,}5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{N}} = 14\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
1. Déterminez la pression osmotique de l'eau industrielle.
2. Déterminez la pression d'alimentation minimale permettant la filtration.

Solution

1. L'eau est constituée d'une solution de NaCl et d'une solution de $NaNO_3$.

$M(\text{NaCl}) = 58{,}5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ donc $C_{\text{NaCl}} = \dfrac{0{,}075}{58{,}5} = 1{,}28 \times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ soit

$C_{\text{NaCl}} = 1{,}28\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.
Par conséquent, $\Pi_{\text{solution de NaCl}} = 2 \times 1{,}28 \times 8{,}31 \times 298 = 6\,340\ \text{Pa}$.

$M(\text{NaNO}_3) = 85\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ donc $C_{\text{NaNO}_3} = \dfrac{12{,}8}{85} = 0{,}15\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 150\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

Par conséquent, $\Pi_{\text{solution de NaNO}_3} = 2 \times 150 \times 8{,}31 \times 298 = 742\,900\ \text{Pa}$.
On déduit que :

$$\Pi_{\text{eau}} \approx 750\,000\ \text{Pa} = \mathbf{7{,}5\ bar}.$$

2. Il faut que $\left(\dfrac{P_a + P_c}{2} - P_p\right) > \Pi_{\text{eau}}$ donc $\left(\dfrac{P_a + 4{,}5}{2} - 1{,}5\right) > 7{,}5$. La pression d'alimentation minimale permettant la filtration doit donc satisfaire :

$$\boldsymbol{P_a > 13{,}5\ \text{bar}}.$$

Quantité de résine à utiliser

On fait passer 100 m³ d'une eau contenant $192\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions SO_4^{2-} sur une résine anionique, de capacité $0{,}80\ \text{mEq}\cdot\text{g}^{-1}$, de masse volumique $6{,}25\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
Données : $M_S = 32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Déterminez le volume de résine nécessaire pour traiter totalement l'eau.

Solution

$C_m(SO_4{}^{2-}) = 0{,}192\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; or $M(SO_4^{2-}) = 96\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, donc :

$$\mathbf{[SO_4^{2-}] = 2 \times 10^{-3}\ mol\cdot L^{-1} = 4 \times 10^{-3}\ Eq\cdot L^{-1}}.$$

Dans 100 m³, on a donc $10^5 \times 4 \times 10^{-3}\ \text{Eq} = 400\ \text{Eq}$.

Or, 1g de résine fixe $0{,}80 \times 10^{-3}$ Eq ; la masse de résine nécessaire est :
$\dfrac{400}{0{,}80 \times 10^{-3}} = 500$ kg, correspondant à $\dfrac{500}{6{,}25} = \mathbf{80}\ \text{m}^3$.

FICHE 22

Dissolution et précipitation

I Réaction de dissolution

- **Produit de solubilité**

Soit un solide ionique de formule $A_\alpha B_\beta$; sa dissolution dans l'eau n'est pas forcément totale. L'équation-bilan s'écrit :



$$A_\alpha B_{\beta(s)} = \alpha\, A^{p+} + \beta B^{n-}$$

Elle est caractérisée par une constante d'équilibre notée K_S nommée produit de solubilité (ou constante de solubilité). À l'équilibre, $K_S = \dfrac{(a_{A^{p+}})^\alpha \times (a_{B^{n-}})^\beta}{a_{A_\alpha B_\beta}}$. Or $a_{A_\alpha B_\beta} = 1$, $a_{A^{p+}} = \dfrac{[A^{p+}]}{c^0}$ et $a_{B^{n-}} = \dfrac{[B^{n-}]}{c^0}$ donc, en exprimant les concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. :

$$\boxed{K_S = [A^{p+}]^\alpha \times [B^{n-}]^\beta}$$

Remarque : on définit le pK_S tel que : $pK_S = -\log K_S$.

- **Solubilité**

La solubilité, notée s du solide ionique est quantité de matière (en mol ou en kg) que l'on peut dissoudre par litre d'eau pure.

- **Relation entre K_s et s**

Ces deux grandeurs sont liées : on a : $[A^{p+}] = \alpha\, s$ et $[B^{n-}] = \beta s$ donc :

$$\boxed{K_S = (\alpha\, s)^\alpha \times (\beta s)^\beta}$$

Exemple : solide PbI_2 ; $PbI_{2(s)} = Pb^{2+} + 2I^-$
À l'équilibre, $K_S = [Pb^{2+}] \times [I^-]^2$; $[Pb^{2+}] = s$; $= [I^-] = 2s$.
1er cas : on connaît s ; on veut K_S.
$s = 1{,}31 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; on déduit : $K_S = 4s^3 = 9 \times 10^{-9}$.

2e cas : on connaît K_S ; on veut s :

$K_S = 9 \times 10^{-9} = 4s^3$ donc $s = \sqrt[3]{\dfrac{K_S}{4}} = 1{,}3 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

II Réaction de précipitation

L'équation-bilan s'écrit alors :



$$\alpha\, \text{A}^{p+} + \beta \text{B}^{n-} = A_\alpha B_{\beta(\text{s})}$$

On définit le produit ionique P_i tel que $P_i = [\text{A}^{p+}]^\alpha \times [\text{B}^{n-}]^\beta$ **en exprimant les concentrations en mol · L^{-1}**. Il y a précipitation si : $\boldsymbol{P_i \geqslant K_S}$.

III Déplacement de l'équilibre

- **Influence de la température**

$$\frac{\text{dln}\, K_S}{\text{d}T} = \frac{\Delta_\text{r} H^0_{\text{dissolution}}}{R \times T^2}$$

Une dissolution étant le plus souvent endothermique ($\Delta_\text{r} H^0_{\text{dissolution}} > 0$), K_S augmente donc avec la température : l'équilibre est déplacé dans le sens direct. *En général, la solubilité augmente avec la température.*

- **Influence de la présence d'un ion commun**

Si on ajoute des ions A^{p+} ou B^{n-} (donc communs avec ceux déjà en solution), le système réagit (loi de Le Châtelier) en déplaçant l'équilibre dans le sens inverse : *la solubilité du solide ionique diminue donc par introduction d'un ion commun.*

- **Influence du pH**

Si A^{p+} ou B^{n-} a des propriétés acido-basiques, un *changement de* pH modifie sa concentration : l'équilibre est déplacé et la *solubilité modifiée*.

Conditions de précipitation

Pour préparer un précipité de bromure d'argent, on mélange dans un tube à essai un volume $V_1 = 2$ mL d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) de concentration $C_1 = 0{,}2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 5$ mL d'une solution de bromure de potassium ($\text{K}^+ + \text{Br}^-$) de concentration $C_2 = 0{,}5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. En faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de formation de précipité, calculez les concentrations des ions Ag^+ et Br^- dans le mélange.

2. L'hypothèse du **1.** est incorrecte puisque l'on observe un précipité de bromure d'argent AgBr. Écrivez l'équation correspondant à cette réaction de précipitation.

3. Justifiez la formation de ce précipité par un calcul sachant que $pK_S(\text{AgBr}) = 12$.

Solution

1. $n_{Ag^+} = 0{,}2 \times 2 \times 10^{-3}$ donc $[Ag^+] = \dfrac{0{,}4 \times 10^{-3}}{7 \times 10^{-3}} = 5{,}7 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$n_{Br^-} = 0{,}5 \times 5 \times 10^{-3}$ donc $[Br^-] = \dfrac{2{,}5 \times 10^{-3}}{7 \times 10^{-3}} = 0{,}36\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



2. $Ag^+ + Br^- = AgBr_{(s)}$.

3. $pK_S(AgBr) = 12$ donc $K_s(AgBr) = 10^{-12}$.

$P_i = [Ag^+] \times [Br^-] = 5{,}7 \times 10^{-2} \times 0{,}36 = 2{,}1 \times 10^{-2}$; $\boldsymbol{P_i > K_S}$ **donc précipitation**.

Précipitation sélective

On introduit sans variation de volume notoire, des ions I^- dans une solution à $0{,}2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Hg^{2+} et $0{,}5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Pb^{2+}.

Données : $K_S(HgI_2) = 10^{-29}$ et $K_S(PbI_2) = 9 \times 10^{-9}$.

Montrez qu'il se produit deux précipitations successives.

Solution



$Hg^{2+} + 2I^- = HgI_{2(s)}$ et $Pb^{2+} + 2I^- = PbI_{2(s)}$.

Les ions Hg^{2+} précipitent lorsque $P_i = [Hg^{2+}] \times [I^-]^2 \geqslant 10^{-29}$, soit $[I^-] \geqslant 7{,}1 \times 10^{-15}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les ions Pb^{2+} précipitent lorsque $P_i = [Pb^{2+}] \times [I^-]^2 \geqslant 9 \times 10^{-9}$, soit $[I^-] \geqslant 1{,}3 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les ions $\boldsymbol{Hg^{2+}}$ vont donc précipiter avant les ions $\boldsymbol{Pb^{2+}}$.

Lorsque les ions Pb^{2+} précipitent à leur tour, $[I^-] \geqslant 1{,}3 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[Hg^{2+}] = \dfrac{10^{-29}}{(1{,}3 \times 10^{-4})^2} = 5{,}9 \times 10^{-22}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: les ions Hg^{2+} ont donc quasiment tous précipité. Conclusion : *il se produit bien deux précipitations successives.*

pH de début de précipitation

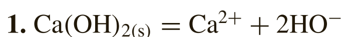
Le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium (chaux) $Ca(OH)_2$ à 20 °C est $K_S = 8 \times 10^{-6}$.

1. Calculez la solubilité S (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et s (en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) de l'hydroxyde de calcium dans l'eau pure.

2. Dans un litre ($V_0 = 1$ L) de solution bien agitée de chlorure de calcium $CaCl^2$ de concentration molaire $C = 0{,}25\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute goutte à goutte de la soude de concentration $C' = 6{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Soit V le volume de soude à ajouter pour que débute la précipitation de l'hydroxyde de calcium.

2.1. En supposant que V est beaucoup plus petit que V_0, calculez le pH de début de précipitation.
2.2. En déduire le volume V de soude versé.
3. On dose un volume $V_B = 20{,}0$ mL d'une solution de chaux (non saturée) par une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire $0{,}010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. L'équivalence se produit pour 12,0 mL d'acide versé.
3.1. Quelle est la valeur du pH à l'équivalence ? Pourquoi ?
3.2. Calculez la concentration molaire C_B de la solution de chaux ainsi dosée.
Données : masses molaires atomiques en $g \cdot mol^{-1}$: H = 1 ; O = 16 ; Ca = 40,1.

Solution



1. $Ca(OH)_{2(s)} = Ca^{2+} + 2HO^-$

À l'équilibre, $K_S = [Ca^{2+}] \times [HO^-]^2$.

$K_s = 4 \times S^3$, donc $\boldsymbol{S} = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = \mathbf{1{,}27 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}}$.

$M(Ca(OH)_2) = 40{,}1 + 2 \times (16 + 1) = 74{,}1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\boldsymbol{s} = 1{,}27 \times 10^{-2} \times 74{,}1 = \mathbf{941\ mg \cdot L^{-1}}.$$

2.1. Le début de précipitation se produit lorsque $P_i = [Ca^{2+}] \times [HO^-]^2 = 8 \times 10^{-6}$.

Si V très petit devant V_0, $[Ca^{2+}] \approx 0{,}25 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ donc $[HO^-]^2 = \frac{8 \times 10^{-6}}{0{,}25}$ c'est-à-dire $\frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-6}}{0{,}25}}$ donc $[H_3O^+] = 1{,}76 \times 10^{-12}$ soit $\boldsymbol{p}\mathbf{H = 11{,}7}$.

2.2. $n(HO^-)_{\text{ajouté}} = 6{,}0 \times V$. Dans la solution, $[HO^-] = \frac{6{,}0 \times V}{V_0 + V} \approx \frac{6{,}0 \times V}{V_0}$.

Or, $[HO^-] = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-6}}{0{,}25}}$: on déduit $\boldsymbol{V} = \mathbf{0{,}942\ mL}$.

3.1 À l'équivalence, $\boldsymbol{p}\mathbf{H = 7}$ car tous les ions HO^- ont réagi avec les ions H_3O^+ issus de la solution d'acide sulfurique.
3.2 À l'équivalence :

$n(HO^-)_{\text{initial}} = n(H_3O^+)_{\text{ajouté}} = 0{,}01 \times 2 \times 12 \times 10^{-3} = 0{,}24 \times 10^{-3}$ mol.

$[HO^-]_{\text{initial}} = \frac{0{,}24 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 1{,}2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Donc $[\mathbf{Ca^{2+}}] = \mathbf{0{,}6 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}}$ (concentration de la solution).

FICHE 23

Dosages par précipitation

I Généralités

La réaction de dosage est une réaction de précipitation. Le dosage est suivi par les méthodes habituelles : méthodes colorimétrique, conductimétrique, potentiométrique, etc.

Il existe également l'analyse gravimétrique qui consiste à faire totalement précipiter les ions à doser, puis à peser le précipité formé afin de déduire la quantité d'ions présente initialement en solution.

II Dosages des ions halogénures X^- (Cl^- ; Br^- ; I^-)

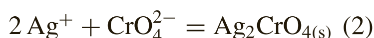
- **Méthode colorimétrique de Mohr**

Principe :

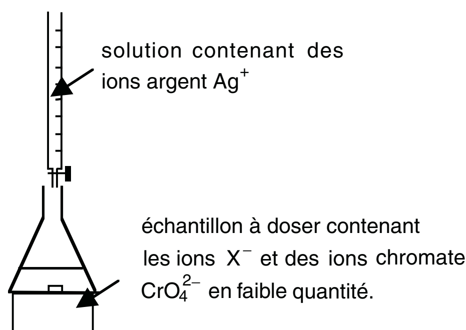
Deux réactions peuvent a priori se produire :



$Ag^+ + X^- = AgX_{(s)}$ (1)

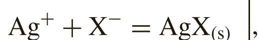


$2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_{4(s)}$ (2)



On peut montrer (voir exercice) que (1) se produit avant (2) : les deux réactions sont successives.

Dans la méthode de Mohr, les ions Ag^+ dosent les ions X^- selon la réaction quantitative :

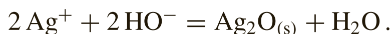


$$\boxed{Ag^+ + X^- = AgX_{(s)}},$$

L'équivalence correspond au moment où un précipité rouge brique de $Ag_2CrO_{4(s)}$ apparaît.

Remarque : cette méthode a ses limites :

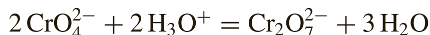
- Si l'échantillon est basique (donc présence d'ions HO^-), la réaction de dosage n'est plus unique, il se produit également :



$$2\,Ag^+ + 2\,HO^- = Ag_2O_{(s)} + H_2O\,.$$

De plus, le précipité brun d'oxyde d'argent peut masquer le précipité rouge brique.

- Si l'échantillon est acide (donc présence d'ions H_3O^+), les ions chromate réagissent selon :



$$2\,CrO_4^{2-} + 2\,H_3O^+ = Cr_2O_7^{2-} + 3\,H_2O$$

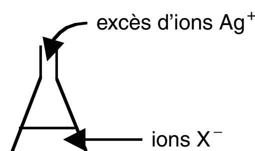
- **Méthode colorimétrique de Charpentier Volhard**

Principe :

1re étape : on fait réagir tous les ions X^- d'un échantillon avec un **excès d'ions Ag^+**.



$$Ag^+ + X^- = AgX_{(s)}$$



2e étape :

Deux réactions peuvent a priori se produire :



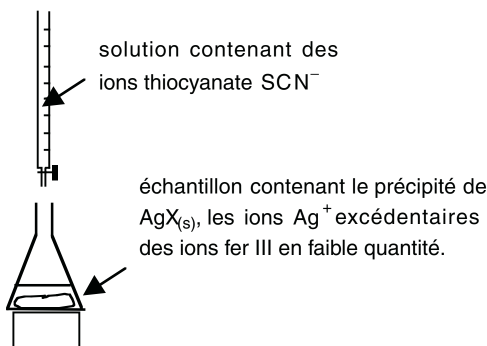
$$SCN^- + Ag^+ = AgSCN_{(s)} \quad (1)$$

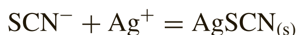


$$SCN^- + Fe^{3+} = [Fe(SCN)]^{2+} \quad (2)$$

On peut montrer que (1) se produit avant (2) : les deux réactions sont successives.

Dans la méthode de Charpentier Volhard, les ions SCN^- dosent les ions Ag^+ excédentaires selon la réaction quantitative :





$$\boxed{SCN^- + Ag^+ = AgSCN_{(s)}}$$

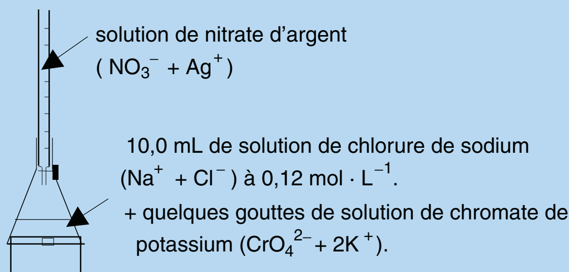
L'équivalence correspond au moment où la couleur rouge sang du complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ apparaît. On peut ensuite déduire la concentration en ions halogénure X^- de l'échantillon.

Remarque :

Cette méthode est applicable en milieu acide mais pas en milieu basique.

Précipitation successives

On considère le dispositif suivant :



Dans l'échantillon, la concentration des ions chromate est estimée à 5×10^{-3} mol·L^{-1}.

Données : $K_S(\text{AgCl}) = 1{,}6 \times 10^{-10}$; $K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1{,}7 \times 10^{-12}$.

1. On ouvre la burette quelques instants. Quel est le précipité formé ?

2. Lorsqu'on a ajouté 10,5 mL de solution de nitrate d'argent, un second précipité se forme ; déterminez alors la concentration molaire en ions Cl^- dans l'échantillon.

3. Montrez que l'on peut considérer que la quasi-totalité des ions Cl^- ont réagi lorsque apparaît le second précipité.

Solution

1. AgCl précipite si $P_i = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 1{,}6 \times 10^{-10}$; or $[\text{Cl}^-] = 0{,}12$ mol·L^{-1}

donc AgCl précipite lorsque : $[\text{Ag}^+] = \dfrac{1{,}6 \times 10^{-10}}{0{,}12} = 1{,}3 \times 10^{-9}$ mol·L^{-1}.

Ag_2CrO_4 précipite si $P_i = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 1{,}7 \times 10^{-12}$;

or $[\text{CrO}_4^{2-}] = 5 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}, donc Ag_2CrO_4 précipite lorsque :

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1{,}7 \times 10^{-12}}{5 \times 10^{-3}}} = 1{,}8 \times 10^{-5} \text{ mol·L}^{-1}.$$

Conclusion : le premier précipité est AgCl.

2. Ag_2CrO_4 précipite donc $[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 1{,}7 \times 10^{-12}$;

or $[\text{CrO}_4^{2-}] = \dfrac{5 \times 10^{-3} \times 10 \times 10^{-3}}{20{,}5 \times 10^{-3}} = 2{,}4 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}.

Donc $[\text{Ag}^+] = \sqrt{\dfrac{1{,}7 \times 10^{-12}}{2{,}4 \times 10^{-3}}} = 2{,}7 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}. On déduit :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1{,}6 \times 10^{-10}}{2{,}7 \times 10^{-5}} = \mathbf{5{,}9 \times 10^{-6}\ mol·L^{-1}}.$$

3. $n(Cl^-)_{initial} = 0{,}12 \times 10 \times 10^{-3}$ mol. Lors de l'apparition du second précipité, $n(Cl^-)_{restant} = 5{,}9 \times 10^{-6} \times 20{,}5 \times 10^{-3}$ mol ; on déduit :

$\frac{n(Cl^-)_{restant}}{n(Cl^-)_{intial}} = 10^{-4} = \mathbf{0{,}01}$ % **: il ne reste quasiment plus d'ions Cl⁻**

Méthode de MOHR

Pour déterminer la concentration massique en ions chlorure d'une eau minérale, on utilise la méthode de Mohr :

- On introduit dans une burette graduée une solution aqueuse de nitrate d'argent, $(NO_3^- + Ag^+)$, à $5{,}00 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}.
- Dans un erlenmeyer, on verse 50 mL de l'eau minérale et quelques gouttes d'une solution aqueuse de chromate de potassium, $(CrO_4^{2-} + 2K^+)$.
- On verse progressivement la solution de nitrate d'argent dans l'erlenmeyer, les ions argent précipitent avec les ions chlorure. Lorsque cette réaction est terminée, on observe l'apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent, qui marque la fin du dosage.

1. Écrivez l'équation bilan du dosage.

2. Le précipité de chromate d'argent apparaît après avoir versé un volume $V_E = 6{,}4$ mL de la solution de nitrate d'argent. Calculez la concentration molaire en ions chlorure dans cette eau.

3. Déduisez la concentration massique en ions chlorure dans cette eau.

Donnée : $M(\text{Cl}) = 35{,}5$ g·mol^{-1}.

Solution

1. $Ag^+ + Cl^- = AgCl_{(s)}$

2. À l'équivalence, $n(Cl^-)_{initial} = n(Ag^+)_{ajouté} = 5 \times 10^{-2} \times 6{,}4 \times 10^{-3}$ mol, donc :

$$[\mathbf{Cl^-}] = \frac{3{,}2 \times 10^{-4}}{50 \times 10^{-3}} = \mathbf{6{,}4 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}}.$$

3. $C_m(Cl^-) = 6{,}4 \times 10^{-3} \times 35{,}5$ g·L^{-1} = 227 mg·L^{-1}.

Méthode de CHARPENTIER VOLHARD

On désire connaître la masse d'ions chlorure Cl⁻ contenue dans 100 g de poudre de lait. En raison du *p*H du lait, la méthode de MOHR ne peut être utilisée. Le mode opératoire est le suivant :

Étape a : on pèse 1 g de poudre de lait ; on introduit cette poudre dans environ 20 mL d'eau distillée tiède. On agite jusqu'à dissolution complète.

Soit $n(Cl^-)$ le nombre de moles d'ions chlorures dans l'échantillon.

Étape b : on mélange :
- La solution de lait préparée précédemment.
- 10,0 mL de solution de nitrate d'argent ($NO_3^- + Ag^+$) à 5×10^{-2} mol·L^{-1}.
- Quelques mL de solution de permanganate de potassium afin d'oxyder les sucres contenus dans le lait.
- Quelques mL d'acide nitrique concentrée pour dénaturer les protéines du lait.

Étape c : on porte le mélange à ébullition douce jusqu'à obtention d'une solution limpide et d'un précipité blanc.
Étape d : on laisse refroidir et on ajoute 1 mL d'une solution concentrée de nitrate de fer (III) ($Fe^{3+} + 3\,NO_3^-$).
Étape e : On dose les ions Ag^+ restant par une solution de thiocyanate d'ammonium ($SCN^- + NH_4^+$) à 0,05 mol · L^{-1} jusqu'à l'apparition d'une couleur rouge persistante ; le volume équivalent est $V_E = 5$ mL.

1. Au cours de l'étape *a*, pourquoi n'utilise-t-on pas l'eau du robinet ?
2. Au cours de l'étape *b*, pourquoi n'utilise-t-on pas l'acide chlorhydrique ?
3. Quelle est la formule chimique du précipité blanc formé au cours de l'étape *c* ? Commentez.
4. Déterminez $n(Cl^-)$ puis déduisez la masse d'ions chlorure contenue dans 100 g de poudre de lait.
Donnée : $M(Cl) = 35{,}5$ g·mol^{-1}.

Solution

1. On n'utilise pas l'eau du robinet car cette eau contient des ions Cl^- : le résultat du dosage serait faussé.
2. Même réponse qu'en **1.**, l'acide chlorhydrique contenant des ions Cl^-.
3. Il s'agit du précipité de AgCl : $Ag^+ + Cl^- = AgCl_{(s)}$. Les ions Ag^+ étant ajoutés en excès, **la quasi-totalité des ions Cl^- a réagi**.
4. L'équation de la réaction de dosage est $Ag^+ + SCN^- = AgSCN$. À l'équivalence, $n(Ag^+)_{\text{excédentaires}} = n(SCN^-)_{\text{ajoutés}} = 0{,}05 \times 5 \times 10^{-3} = 2{,}5 \times 10^{-4}$ mol.
Or, $n(Ag^+)_{\text{initial}} = 5 \times 10^{-2} \times 10 \times 10^{-3}$ mol $= n(Cl^-) + n(Ag^+)_{\text{excédentaires}}$ donc :

$$\mathbf{n(Cl^-) = 2{,}5 \times 10^{-4}\ mol}.$$

La masse d'ions Cl^- dans 1 g de poudre de lait est $(2{,}5 \times 10^{-4} \times 35{,}5)$ g, donc la **masse d'ions Cl^- dans 100 g de poudre de lait vaut 0,89 g**.

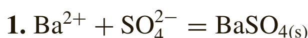
Dosage par précipitation suivi par conductimétrie

On désire connaître la concentration massique en ions sulfate SO_4^{2-} d'une eau minérale. Le dosage s'effectuera par suivi conductimétrique.
On prélève 50,0 mL d'eau minérale auxquels sont ajoutés environ 200 mL d'eau distillée (afin de négliger les effets de la dilution) ; la solution titrante est une solution de chlorure de baryum ($Ba^{2+} + 2Cl^-$) à $5{,}0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}. Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

volume V ajouté (mL)	0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0
conductivité σ (µS/cm)	525	522	542	560	579	589	649	715	790

Données : $M(\text{S}) = 32$ g·mol^{-1} ; $M(\text{O}) = 16$ g·mol^{-1}.
1. Donnez l'équation bilan de la réaction de dosage.
2. Tracez $\sigma = f(V)$ puis déduisez le volume équivalent V_E.
3. Déterminez la concentration massique $C_m(SO_4^{2-})$. L'étiquette indique 1 187 mg·L^{-1} ; quel est l'écart relatif entre le résultat expérimental et l'indication du fabricant ? Concluez.

Solution

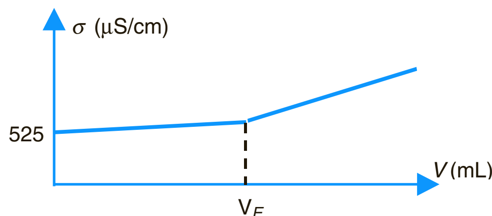


1. $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_{4(s)}$
2. Le graphe est tracé ci-après ; on lit $V_E = 12$ mL.
3. À l'équivalence :
$n(SO_4^{2-})_{\text{initial}} = n(Ba^{2+})_{\text{ajouté}} = 5{,}0 \times 10^{-2} \times 12 \times 10^{-3} = 6{,}0 \times 10^{-4}$ mol.

Donc $[SO_4^{2-}]_{\text{initial}} = \dfrac{6{,}0 \times 10^{-4}}{50{,}0 \times 10^{-3}} = 0{,}012$ mol·L^{-1} et

$$\boldsymbol{C_m(SO_4^{2-})} = 0{,}012 \times 96 = \mathbf{1\,152\ mg \cdot L^{-1}}.$$

L'écart relatif $= \dfrac{1\,187 - 1\,152}{1\,187} = 2{,}9$ % ; écart satisfaisant.

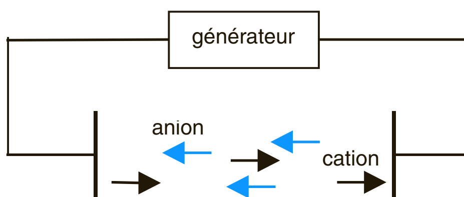


FICHE 24

Conductimétrie

I Conduction dans les électrolytes

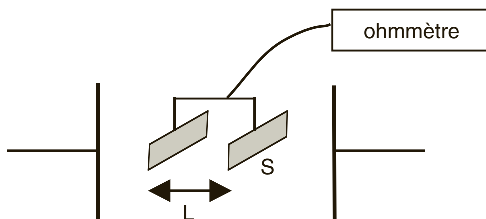
Lorsque l'on impose une tension aux bornes d'une solution ionique, les ions se mettent en mouvement



On obtient un déplacement de porteurs de charges : un courant électrique parcourt la solution ionique, qui est alors appelée électrolyte.

II Conductivité des électrolytes

Un ohmmètre mesure la conductance G de la portion d'électrolyte comprise entre les deux plaques d'une cellule conductimétrique.



G (Siemens(S)) dépend de S (m^2), L (m) et de la conductivité γ ($S \cdot m^{-1}$) de l'électrolyte : $\boxed{G = \gamma \times \frac{S}{L}}$; $\frac{S}{L} = K$ constante de la cellule (m) donc $G = K \times \gamma$.

III Expression de la conductivité d'un électrolyte

- **Conductivité ionique γ_i :**

γ_i = conductivité des ions X_i présents dans l'électrolyte.

γ_i ($S \cdot m^{-1}$) dépend du nombre z_i de charges portées par chaque ion X_i, de leur concentration c_i (**$mol \cdot m^{-3}$**), de leur mobilité μ_i.

- **Conductivité molaire ionique limite λ^0**

La conductivité molaire ionique des ions X_i est $\lambda(X_i)$ ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) $= \dfrac{\gamma_i}{c_i}$

La conductivité molaire ionique limite des ions X_i est **$\lambda^0(X_i)$ ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)**

$$\boxed{\lambda^0(X_i) = \lambda(X_i) \text{ à dilution infinie}}$$

Remarque : $\lambda^0(X_i)$ ne dépend pas des concentrations des autres ions.

Quelques valeurs : (à 25 °C)

ion	H_3O^+	HO^-	Na^+	K^+	Pb^{2+}	Cl^-	CH_3COO^-
λ^0 ($10^{-4} \times S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)	350	190	50	73,5	140	76	41

- **$\lambda^0(X_i)$ ramenée à l'unité de charge**

Il s'agit de la grandeur $\boxed{\Lambda^0 = \dfrac{\lambda^0}{z_i}}$ ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$), parfois appelée conductivité équivalente limite, qui présente l'avantage de pouvoir comparer le pouvoir conducteur des ions.

Exemple : $\Lambda^0(Pb^{2+}) = \lambda^0(\frac{1}{2}Pb^{2+}) = 70 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

Remarque : Les ions H_3O^+ et HO^- ont un très fort pouvoir conducteur.

- **Relation fondamentale**

$\gamma = \sum \gamma_i$ donc $\boxed{\gamma = \sum_i \lambda^0(X_i) \times c_i = \sum_i z_i \times \Lambda^0(X_i) \times c_i}$

La relation est valable que pour un électrolyte dilué (concentrations $< 10^{-2}$ mol · L^{-1}).

Rappel : les c_i doivent être exprimées en (**$mol \cdot m^{-3}$**).

Les données sur les conductivités molaires ioniques sont indiquées ci-dessus.

Conductivité d'un électrolyte fort

On plonge la cellule d'un conductimètre ($S = 1$ cm^2, $L = 1$ cm) dans une solution contenant 0,002 mol de chlorure de potassium ($K^+ + Cl^-$) et, 0,001 mol de dichlorure de plomb ($Pb^{2+} + 2Cl^-$) dissous par un litre d'eau. Déterminez la conductivité de la solution.

Solution

$KCl = K^+ + Cl^-$ et $PbCl_2 = Pb^{2+} + 2Cl^-$ (réactions totales)
Les ions en solutions ne réagissent pas entre eux, donc

$$c_{K^+} = 0{,}002 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 2 \text{ mol} \cdot m^{-3}$$

$$c_{Pb^{2+}} = 0{,}001 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 1 \text{ mol} \cdot m^{-3}$$

$$c_{Cl^-} = (0{,}002 + 2 \times 0{,}001) \text{ mol} \cdot L^{-1} = 4 \text{ mol} \cdot m^{-3}$$

$$\gamma = \sum_i \lambda^0(X_i) \times c_i = \lambda^0(K^+) \times c_{(K^+)} + \lambda^0(Pb^{2+}) \times c_{(Pb^{2+})} + \lambda^0(Cl^-) \times c_{(Cl^-)}$$

$$\gamma = (73{,}5 \times 10^{-4} \times 2) + (140 \times 10^{-4} \times 1) + (76 \times 10^{-4} \times 4)$$

$$\boldsymbol{\gamma = 0{,}0592 \ S \cdot m^{-1}}$$

On aurait pu écrire : $\gamma = \sum_i z_i \times \Lambda^0(X_i) \times c_i$

$\gamma = (1 \times 73{,}5 \times 10^{-4} \times 2) + (2 \times 70 \times 10^{-4} \times 1) + (1 \times 76 \times 10^{-4} \times 4) = \mathbf{0{,}0592 \ S \cdot m^{-1}}$

Conductivité d'un électrolyte faible

La conductivité d'une solution aqueuse d'acide acétique CH_3COOH à $c_0 = 10^{-3}$ mol $\cdot$ L^{-1} est égale à 4,7 mS $\cdot$ m^{-1}.

1. Calculez le coefficient α d'ionisation de l'acide acétique ; déduisez le pH de la solution et le pK_a du couple CH_3COOH/CH_3COO^-.

2. À 1 litre de cette solution, on ajoute $0{,}04 \times 10^{-3}$ moles d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) ; déterminez le pH et la conductivité de la solution obtenue.

Solution

1. Il se produit : $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$.

$$\alpha = \frac{n_{CH_3COOH \text{ ayant réagi}}}{n_{CH_3COOH \text{ initial}}} = \frac{n_{CH_3COO^-}}{n_{CH_3COOH \text{ initial}}} = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]_{\text{initial}}}.$$

Approximation : les ions HO^- sont en quantité négligeable. (Solution acide).

On a alors : $[H_3O^+] \approx [CH_3COO^-] = \alpha \times c_0$.

D'où $\gamma = \lambda^0(CH_3COO^-) \times c_{CH_3COO^-} + \lambda^0(H_3O^+) \times c_{H_3O^+}$ soit :

$$\alpha = \frac{\gamma}{c_0 \times (\lambda^0(CH_3COO^-) + \lambda^0(H_3O^+))}$$

$$\boldsymbol{\alpha} = \frac{4{,}7 \times 10^{-3}}{1 \times (41 \times 10^{-4} + 350 \times 10^{-4})} = \mathbf{0{,}12 = 12\ \%}$$

Par définition, $\mathbf{pH} = -\log[\mathbf{H_3O^+}] = -\log(\alpha \times c_0) = -\log(0{,}12 \times 10^{-3}) = \mathbf{3{,}9}$.

$$\boldsymbol{pK_a} = p\text{H} - \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 3{,}9 - \log\frac{0{,}12 \times 10^{-3}}{0{,}88 \times 10^{-3}} = \mathbf{4{,}8}$$

2. La réaction prépondérante (*cf.* fiche 13) est :

	CH_3COO^- +	H_3O^+ →	CH_3COOH +	H_2O
quantités initiales (mol)	$0,12 \times 10^{-3}$	$0,04 \times 10^{-3}$	$0,88 \times 10^{-3}$	excès
quantités à t en fonction de ξ	$0,12 \times 10^{-3} - \xi$	$0,04 \times 10^{-3} - \xi$	$0,88 \times 10^{-3} + \xi$	excès
quantités finales (mol)	$0,12 \times 10^{-3} - \xi_{max}$	$0,04 \times 10^{-3} - \xi_{max}$	$0,88 \times 10^{-3} + \xi_{max}$	excès

$\xi_{max} = 0{,}04 \times 10^{-3}$. La dernière ligne du tableau se réécrit :

quantités finales (mol)	$0,08 \times 10^{-3}$	0	$0,92 \times 10^{-3}$	excès

$$p\text{H} = pK_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \mathbf{3{,}7}\text{, donc}$$

$[H_3O^+] = 2 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0{,}2\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Approximation : les ions HO^- sont en quantité négligeable ($p\text{H} = 3{,}7$). De plus, $c_{CH_3COO^-} = 0{,}08 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0{,}08\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$. La conductivité de la solution est :

$$\gamma = \lambda^0(CH_3COO^-) \times c_{CH_3COO^-} + \lambda^0(H_3O^+) \times c_{H_3O^+}.$$

$$\gamma = (41 \times 10^{-4} \times 0{,}08) + (350 \times 10^{-4} \times 0{,}2) = 73{,}3 \times 10^{-4} = \mathbf{7{,}33\ mS \cdot m^{-1}}$$

FICHE 25

Conductimétrie appliquée aux dosages

I Intérêt de la méthode conductimétrique

La conductivité devant varier, la réaction de dosage doit faire intervenir des ions en totalité ou non. La méthode consiste à suivre la conductivité γ d'un échantillon ou sa conductance G en fonction du volume de burette ajouté (graphe γ ou G = f(*volume ajouté*)).

Ceci permet d'utiliser des échantillons dilués, ce qui présente un double avantage :

- Le graphe γ = f(*volume ajouté*) est formé de portions rectilignes (voir exercices) ; le repérage de l'équivalence est alors simple.
- La cellule conductimétrique peut être facilement immergée

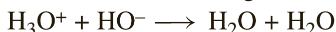
Ainsi, dans le cas d'un dosage acido-basique, la méthode conductimétrique se substitue à la méthode *p*H-métrique dans le cas d'échantillons dilués (le saut de *p*H étant alors trop petit).

Dans le cas d'un dosage par précipitation, la méthode conductimétrique se substitue à la méthode colorimétrique dans le cas où il n'est pas possible de trouver un indicateur coloré pour détecter l'équivalence.

II Exemples : cas de dosages acido-basiques

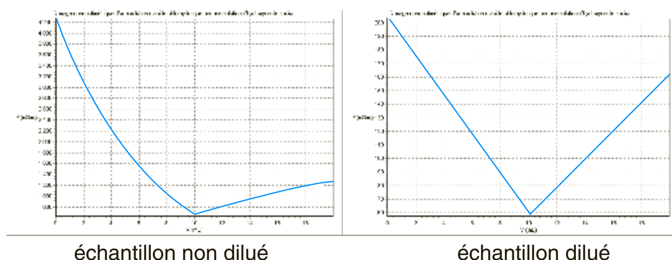
- **Dosage d'un acide fort ou d'une base forte :**

Réaction de dosage :



Avant l'équivalence, *G* diminue, essentiellement parce que la concentration des ions les plus conducteurs (H_3O^+ ou HO^-) diminue.

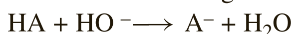
Après l'équivalence, *G* augmente, essentiellement parce que la concentration des ions les plus conducteurs (H_3O^+ ou HO^-) provenant de la burette augmente, ces ions ne réagissant plus dans l'échantillon.



échantillon non dilué échantillon dilué

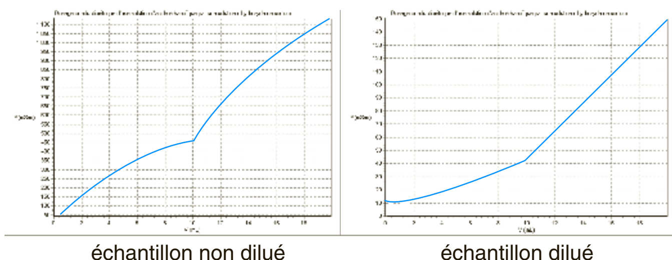
- **Dosage d'un acide faible :**

Réaction de dosage :



$$HA + HO^- \longrightarrow A^- + H_2O$$

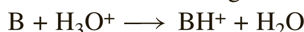
Avant l'équivalence, G augmente car la concentration des ions augmente.
Après l'équivalence, G augmente encore plus car la concentration des ions HO^- (les plus conducteurs) augmente, ces ions ne réagissant plus dans l'échantillon.



échantillon non dilué échantillon dilué

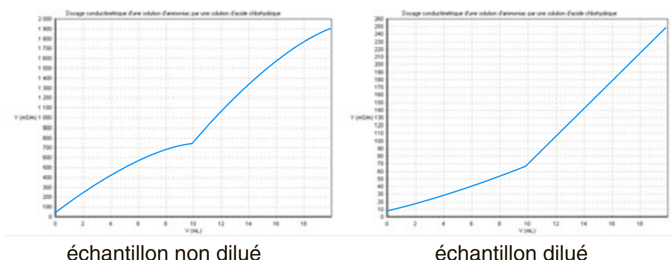
- **Dosage d'une base faible :**

Réaction de dosage :



$$B + H_3O^+ \longrightarrow BH^+ + H_2O$$

Avant l'équivalence, G augmente car la concentration des ions augmente.
Après l'équivalence, G augmente encore plus car la concentration des ions H_3O^+ (les plus conducteurs) augmente, ces ions ne réagissant plus dans l'échantillon.



échantillon non dilué échantillon dilué

Dosage par réaction acide fort-base faible

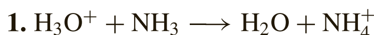
On réalise un titrage conductimétrique de l'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration inconnue c_A par une solution d'ammoniac (NH_3) de concentration connue $c_B = 0{,}05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
On prélève de façon précise 10,0 mL de la solution à titrer, que l'on introduit dans un grand bécher. On ajoute ensuite environ 490 mL d'eau distillée puis on immerge la cellule conductimétrique ($K = 0{,}01$ m).
Soit V_B = volume de solution de NH_3 ajouté.
L'évolution de la conductance G est telle que :

V_B (mL)	0	4	6	8	10	12	14	16	18	20
G (mS)	0,64	0,53	0,47	0,42	0,36	0,31	0,25	0,22	0,22	0,22

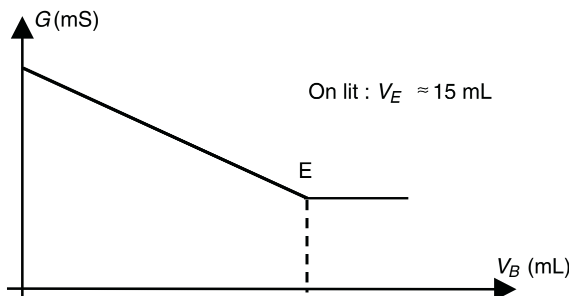
Données :
$\lambda^0(H_3O^+) = 350 \times 10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
$\lambda^0(Cl^-) = 76 \times 10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
$\lambda^0(NH_4^+) = 74 \times 10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

1. Écrivez l'équation de la réaction de dosage
2. Tracez le graphe $G = f(V_B)$ et déduire le volume équivalent V_E.
3. Déterminez c_A.
4. Pourquoi ajoute-t-on de l'eau distillée en grande quantité ?
5. Lorsque $V_B = 8$ mL, déterminez la valeur expérimentale et la valeur théorique de la conductivité γ de la solution contenue dans le bécher.

Solution



2.



3. À l'équivalence, $n(H_3O^+)_{\text{initial}} = n(NH_3)_{\text{ajouté}}$

$$= 0{,}05 \times 15 \times 10^{-3} = 7{,}5 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

Donc $c_A = [H_3O^+]_{initial} = \dfrac{7{,}5 \times 10^{-4}}{10 \times 10^{-3}} = 0{,}075 \text{ mol·L}^{-1}$

4. Deux raisons :

– Le graphe sera formé de portions rectilignes

– La cellule sera facilement immergée.

5. $\gamma_{expérimental} = \dfrac{0{,}42 \times 10^{-3}}{0{,}01} = 42 \text{ mS·m}^{-1}$

$\gamma_{théorique}$? On construit le tableau d'avancement :

	H_3O^+	+	NH_3	$\longrightarrow$	NH_4^+	+	H_2O
quantités initiales (mol)	$7,5 \times 10^{-4}$		$0,05 \times 8 \times 10^{-3}$ $= 4 \times 10^{-4}$		0		excès
quantités à t en fonction de ξ	$7,5 \times 10^{-4} - \xi$		$4 \times 10^{-4} - \xi$		ξ		excès
quantités finales (mol)	$7,5 \times 10^{-4} - \xi_{max}$		$4 \times 10^{-4} - \xi_{max}$		ξ_{max}		excès

On déduit : $\xi_{max} = 4 \times 10^{-4}$ mol

donc $n(H_3O^+) = 3{,}5 \times 10^{-4}$ mol donc $[H_3O^+] = \dfrac{3{,}5 \times 10^{-4}}{0{,}508} \approx 6{,}9 \times 10^{-4} \text{ mol·L}^{-1}$

$n(NH_4^+) = 4 \times 10^{-4}$ mol donc $[NH_4^+] = \dfrac{4 \times 10^{-4}}{0{,}508} \approx 7{,}9 \times 10^{-4} \text{ mol·L}^{-1}$

$n(Cl^-) = 7{,}5 \times 10^{-4}$ mol donc $[Cl^-] = \dfrac{7{,}5 \times 10^{-4}}{0{,}508} \approx 15 \times 10^{-4} \text{ mol·L}^{-1}$

On a donc : $c_{H_3O^+} = 0{,}69 \text{ mol·m}^{-3}$; $c_{NH_4^+} = 0{,}79 \text{ mol·m}^{-3}$; $c_{Cl^-} = 1{,}5 \text{ mol·m}^{-3}$

$$\begin{aligned}\gamma_{théorique} &= \lambda^0(H_3O^+) \times c_{H_3O^+} + \lambda^0(Cl^-) \times c_{Cl^-} + \lambda^0(NH_4^+) \times c_{NH_4^+} \\ &= (350 \times 10^{-4} \times 0{,}69) + (76 \times 10^{-4} \times 1{,}5) + (74 \times 10^{-4} \times 0{,}79) \\ &= \mathbf{41{,}4 \text{ mS·m}^{-1}}\end{aligned}$$

Dosage par réaction acide fort-base forte

On réalise selon une méthode conductimétrique le dosage d'un échantillon de 20 mL d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration 0,02 mol·L^{-1} par une solution de soude ($Na^+ + HO^-$) de concentration $C_B = 0{,}02 \text{ mol·L}^{-1}$. L'échantillon a été dilué jusqu'à un volume $V_0 = 200$ mL, la concentration de l'acide chlorhydrique étant alors notée C_0.

Soit V_B = volume de soude versé

1. Calculez C_0 puis déterminez la conductivité γ de la solution contenue initialement dans le bécher.
2. Écrivez l'équation de la réaction de dosage puis déduire le volume équivalent V_e.
3. Exprimez les concentrations des différentes espèces ioniques présentes dans le bécher en fonction de C_0, V_0, C_B, V_B dans les deux cas suivants : $V_B < V_e$ et $V_B > V_e$
4. L'échantillon étant dilué, quelle approximation peut-on faire ?
Reprenez la question **3.** en donnant des expressions simplifiées.
5. Déterminez la relation mathématique entre γ et V_B dans les deux cas suivants : $V_B < V_e$ et $V_B > V_e$
6. Donnez l'allure du graphe $\gamma = f(V_B)$

Solution

1. $[H_3O^+] = \dfrac{0{,}02 \times 20 \times 10^{-3}}{0{,}2} = \mathbf{2 \times 10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}} = \boldsymbol{C_0}$

donc $c_{H_3O^+} = 2\ mol{\cdot}m^{-3}$ et $c_{Cl^-} = 2\ mol{\cdot}m^{-3}$

$\gamma = \lambda^0(H_3O^+) \times c_{H_3O^+} + \lambda^0(Cl^-) \times c_{Cl^-}$

$\gamma = (350 \times 10^{-4} \times 2) + (76 \times 10^{-4} \times 2) \approx \mathbf{85\ mS{\cdot}m^{-1}}$

2. $\mathbf{H_3O^+ + HO^- \longrightarrow H_2O + H_2O}$ $\quad K = \dfrac{1}{10^{-14}} = 10^{14} > 10^4$ réaction totale

À l'équivalence, $n(H_3O^+)_{initial} = n(HO^-)_{ajouté}$

$0{,}02 \times 20 \times 10^{-3} = 0{,}02 \times V_e$, donc $\boldsymbol{V_e} = \mathbf{20\ mL}$

3. – Si $V_B < V_e$,

$n(H_3O^+) = C_0 \times V_0 - C_B \times V_B$, donc $\boxed{[H_3O^+] = \dfrac{C_0 \times V_0 - C_B \times V_B}{V_0 + V_B}}$

$n(Cl^-) = C_0 \times V_0$, donc $\boxed{[\mathbf{Cl^-}] = \dfrac{C_0 \times V_0}{V_0 + V_B}}$

$n(Na^+) = C_B \times V_B$ donc $\boxed{[\mathbf{Na^+}] = \dfrac{C_B \times V_B}{V_0 + V_B}}$

– Si $V_B > V_e$, les ions H_3O^+ ont tous été dosés ; les ions HO^- ne réagissent plus.

$n(HO^-) = C_B \times V_B - C_0 \times V_0$ donc $\boxed{[\mathbf{HO^-}] = \dfrac{C_B \times V_B - C_0 \times V_0}{V_0 + V_B}}$

mêmes expressions pour $[Cl^-]$ et $[Na^+]$ que dans le cas $V_B < V_e$

4. $V_B \ll V_0$ donc $V_0 + V_B \approx V_0$ donc

– Si $V_B > V_e$,

$$[H_3O^+] \approx \frac{C_0 \times V_0 - C_B \times V_B}{V_0}; \quad [Cl^-] \approx C_0; \quad [Na^+] = \frac{C_B \times V_B}{V_0}$$

– Si $V_B > V_e$,

$$[HO^-] = \frac{C_B \times V_B - C_0 \times V_0}{V_0} \cdot [Cl^-] \approx C_0;\ [Na^+] = \frac{C_B \times V_B}{V_0}$$

5. – Si $V_B > V_e$,

$$\gamma = \lambda^0(H_3O^+) \times c_{H_3O^+} + \lambda^0(Cl^-) + \lambda^0(Na^+) \times c_{Na^+}$$

$$= \lambda^0(H_3O^+) \times \mathbf{10^3} \times \frac{C_0 \times V_0 - C_B \times V_B}{V_0} + \lambda^0(Cl^-) \times \mathbf{10^3} \times C_0$$

$$+\lambda^0(Na^+) \times \mathbf{10^3} \times \frac{C_B \times V_B}{V_0}$$

Remarque : Le 10^3 tenant compte du fait que les concentrations doivent s'exprimer en $mol{\cdot}m^{-3}$ dans l'expression de γ.

$$\gamma = 10^3 \times \left[\left(\lambda^0(Na^+) - \lambda^0(H_3O^+)\right) \times \frac{C_B}{V_0} \times V_B + \left(\lambda^0(H_3O^+) + \lambda^0(Cl^-)\right) \times C_0\right]$$

avec $C_B = 0{,}02\ mol{\cdot}L^{-1}$; $V_0 = 0{,}2\ L$; $C_0 = 2 \times 10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}$, on déduit :

$$\boldsymbol{\gamma = -3 \times V_B + 0{,}0852}\ \ (\gamma \text{ en } S{\cdot}m^{-1} ;\ V_B \text{ en L})$$

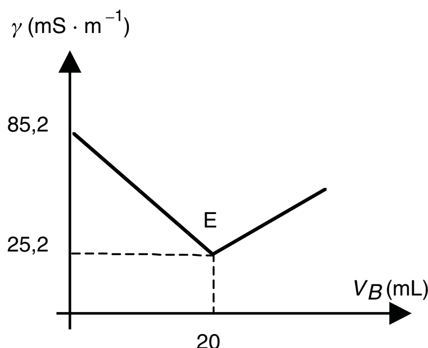
– Si $V_B > V_e$,

$$\gamma = \lambda^0(HO^-) \times c_{HO^-} + \lambda^0(Cl^-) \times c_{Cl^-} + \lambda^0(Na^+) \times c_{Na^+}$$

Après calcul, on obtient :

$$\boldsymbol{\gamma = 2{,}5 \times V_B - 0{,}0248}\ \ (\gamma \text{ en } S{\cdot}m^{-1} ;\ V_B \text{ en L})$$

6.



FICHE 26

Complexes

I Définition

Un complexe est un atome ou ion métallique central auquel sont liés des espèces chimiques appelées ligands. Ce sont les ligands qui fournissent la paire d'électrons permettant la liaison.

II Ligands

Les ligands doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants. Ils peuvent être identiques ou non.

Exemples :

- $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$ (ion Fe^{3+} lié à 5 ligands H_2O et un ligand HO^-).
- $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ (ion Al^{3+} lié à 2 ligands H_2O et 4 ligands HO^-).
- $[Fe(CO)_5]$ (atome de fer lié à 5 ligands CO).

Le nombre de ligands est appelé indice de coordination.

III Formule chimique

La formule d'un complexe est habituellement mise entre crochets :



$$[\mathbf{M(L)_p}]^{\mathbf{q}}$$

avec M = formule chimique de l'ion central.
L = formule chimique du ligand.
p = indice de coordination.
q = charge totale du complexe (charge de l'espèce chimique centrale + somme des charges des ligands).

IV Nomenclature

Le nom d'un complexe est tel que :

Nom des ligands avec des éventuels préfixes correspondant à leur nombre.	*Nom de l'espèce chimique centrale suivi de son éventuelle charge (en chiffres romains)*

- Le nom des ligands négatifs se termine par « o ».

> **Exemples :**
> SCN^- : ligand thiocyanato.
> CN^- : ligand cyano.
> HO^- : ligand hydroxo.

- Le nom des ligands neutres ou positifs est inchangé.
  Exceptions : NH_3 (ammine) ; H_2O (aqua)…
- Le nom d'un complexe négatif se termine par « ate ».

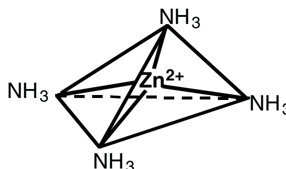
> **Exemple :** $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ ion tetrahydroxodiaquaaluminate (III).

V Structure géométrique

La géométrie dépend du nombre de ligands ; les règles de Gillespie s'appliquent.



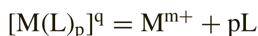
ion $[Cu(NH_3)_2]^+$
structure AX_2



ion $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
structure AX_4

VI Équilibres chimiques

On écrit l'équilibre de dissociation du complexe :



$$[M(L)_p]^q = M^{m+} + pL$$

La constante d'équilibre est appelée constante de dissociation K_D :

$$K_D = \frac{[M^{m+}] \times [L]^p}{[[M(L)_p]^q]}$$

La constante d'équilibre de l'équilibre inverse est appelée constante de formation K_F
On définit : $pK_D = -\log K_D$ et $pK_F = -\log K_F$

Formation d'un complexe

Dans 100 mL de solution contenant $1{,}0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} d'ions Fe^{3+} on ajoute une solution à $1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} de thiocyanate de potassium ($K^+ + SCN^-$); les ions thiocyanate SCN^- donnent avec les ions Fe^{3+} une coloration rouge due aux ions complexes $[Fe(SCN)]^{2+}$. ($[FeSCN]^{2+}$, $pK_D = 2{,}1$.)

Dans ce qui suit, on considérera que seul l'ion de formule $[Fe(SCN)]^{2+}$ intervient.
1. Donnez le nom de cet ion complexe.
2. Écrivez l'équation de la réaction de dissociation du complexe et donnez l'expression de sa constante de dissociation.
3. La coloration rouge est visible dès que la concentration molaire de l'ion complexe est égale à $3{,}2 \times 10^{-6}$ mol · L^{-1}. Calculez les concentrations molaires des espèces chimiques Fe^{3+}, SCN^-, $[Fe(SCN)]^{2+}$ présentes dans le mélange lorsque la coloration rouge apparaît. (On admet que le volume de la solution de thiocyanate de potassium est suffisamment faible pour être négligeable devant le volume initial)

Solution

1. Il s'agit de l'ion thiocyanatofer (III).
2. $\mathbf{[FeSCN]^{2+} = Fe^{3+} + SCN^-}$. La constante de dissociation est :

$$K_D = \frac{[Fe^{3+}] \times [SCN]^-}{[[FeSCN]^{2+}]}.$$

3. Il se produit : $Fe^{3+} + SCN^- = [FeSCN]^{2+}$.
Soit V le volume de solution d'ions SCN^- ajoutés.

$$n(Fe^{3+})_{\text{initial}} = 10^{-3} \times 0{,}1 = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(SCN^-)_{\text{initial}} = 10^{-2} \times V.$$

$$n([FeSCN]^{2+})_{\text{final}} = 3{,}2 \times 10^{-6} \times 0{,}1 = 3{,}2 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

	Fe^{3+} +	SCN^- =	$[FeSCN]^{2+}$
quantités initiales (mol)	10^{-4}	$10^{-2} \times V$	0
quantités finales (mol)	$\approx 10^{-4}$	$n(SCN^-)$	$3,2 \times 10^{-7}$

Lorsque la coloration rouge apparaît (état final) alors :

$$\mathbf{[Fe^{3+}] = 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}}\ ;\ \mathbf{[[FeSCN]^{2+}] = 3{,}2 \times 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}}.$$

On a : $10^{-2,1} = \dfrac{10^{-3} \times [SCN^-]}{3{,}2 \times 10^{-6}}$, ce qui donne : $\mathbf{[SCN^-] = 2{,}5 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}}$.

Puisque $[SCN^-] = \dfrac{n(SCN^-)}{0{,}1}$ donc $2{,}5 \times 10^{-5} = \dfrac{10^{-2} \times V - 3{,}2 \times 10^{-7}}{0{,}1}$.

On obtient $V = 0{,}28$ mL, bien négligeable devant 100 mL.

Complexation et oxydo-réduction

Données :

Élément	C	N	O	K	Cr	Ag
Masse molaire (g · mol^{-1})	12	14	16	39	52	108

$E^\circ(Ag^+/Ag) = 0{,}80$ V ; $\dfrac{R \times T}{F}\ln(x) = 0{,}06\log(x)$; $pK_S(Ag_2CrO_4) = 11{,}95$; $\theta = 25$ °C.

Soient les deux demi-piles suivantes :

- Demi-pile 1 : 100 mL d'une solution S_1 de nitrate d'argent de concentration molaire volumique $C_1 = 4{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} dans laquelle trempe une électrode d'argent.
- Demi-pile 2 : 100 mL d'une solution S_2 de nitrate d'argent de concentration molaire volumique $C_2 = 4{,}00 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} dans laquelle trempe une électrode d'argent et où l'on a ajouté 260 mg de cyanure de potassium KCN, sans variation du volume total.

1. Faites le schéma de la pile.

2. Exprimez le potentiel E_1 de la demi-pile 1 et calculez sa valeur.

3. L'électrode de la demi-pile 1 constitue le pôle positif de la pile. Justifiez cette affirmation.

4. Déduisez le potentiel E_2 de la demi-pile 2, sachant que la f.é.m. de la pile a une valeur $E = 1{,}08$ V.

5. Déduisez la concentration molaire volumique $[Ag^+]_2$ dans la demi-pile 2. Comparez la à la concentration molaire volumique C_2 de la solution S_2 de nitrate d'argent.

6. Écrivez l'équation de dissociation du complexe dicyanoargentate (de formule $[Ag(CN)_2]^-$) dans la demi-pile 2, déduisez sa constante de dissociation K_D.

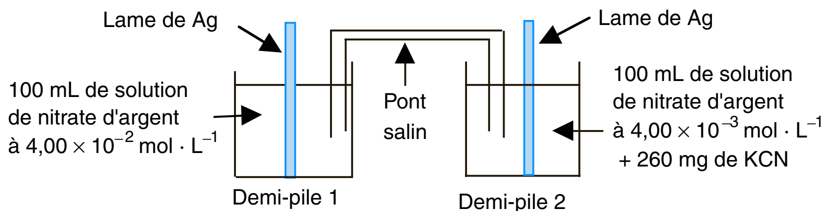
7. Pour la demi-pile 2 :

- Indiquez ou calculez les concentrations molaires volumiques en ions Ag^+ et CN^- à l'état initial.
- Calculez les concentrations molaires volumiques en ions Ag^+, CN^- et $[Ag(CN)_2]^-$ à l'équilibre.

8. Déduisez la valeur de la constante de dissociation K_D du complexe $[Ag(CN)_2]^-$. Quel commentaire vous inspire cette valeur ?

Solution

1. Le schéma de la pile est le suivant :



2. La demi-équation électronique du couple Ag^+/Ag s'écrit $Ag^+ + e^- = Ag$.

La loi de Nernst permet de calculer E_1 :

$$\boldsymbol{E_1 = E^\circ(\mathrm{Ag^+/Ag}) + 0{,}06 \times \log\,[\mathrm{Ag^+}] = 0{,}72\ \ \mathrm{V}}.$$

3. L'ajout d'ions CN^- provoque la réaction des ions Ag^+ ; par conséquent $[Ag^+]$ diminue, donc le potentiel de la demi-pile 2 diminue. On a alors $E_2 < E_1$ et on déduit que la demi-pile 1 constitue le pôle positif de la pile.

4. Puisque la f.é.m. de la pile est $E = E_1 - E_2$ alors :

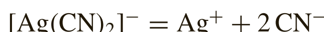
$$\boldsymbol{E_2 = E_1 - E = 0{,}72 - 1{,}08 = -0{,}36\ \ \mathrm{V}}.$$

5. $E_2 = E^\circ(\mathrm{Ag^+/Ag}) + 0{,}06 \times \log\,[\mathrm{Ag^+}]_2$ donc :

$$-0{,}36 = 0{,}80 + 0{,}06 \times \log\,[Ag^+]_2.$$

Ce qui donne $[\mathrm{Ag^+}]_2 = 4{,}6 \times 10^{-20}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}} \ll C_2$.

6. L'équation de dissociation du complexe dicyanoargentate $[\mathrm{Ag(CN)_2}]^-$ est :



$$[\mathrm{Ag(CN)_2}]^- = \mathrm{Ag^+} + 2\,\mathrm{CN^-}$$

On déduit $K_D = \dfrac{[\mathrm{Ag^+}] \times [\mathrm{CN^-}]^2}{[[\mathrm{Ag(CN)_2}]^-]}$.

7.

• Demi-pile 2 :

$\boldsymbol{[\mathrm{Ag^+}]_{\mathrm{initial}} = 4{,}00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}}$ donc

$n(\mathrm{Ag^+})_{\mathrm{initial}} = 4{,}00 \times 10^{-3} \times 0{,}1 = 0{,}4 \times 10^{-3}$ mol.

L'équation de la dissolution de KCN dans l'eau est :



$$\mathrm{KCN} \longrightarrow \mathrm{K^+} + \mathrm{CN^-}$$

$M_{\mathrm{KCN}} = 39 + 12 + 14 = 65\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ donc $n(\mathrm{KCN})_{\mathrm{dissous}} = \dfrac{0{,}26}{65} = 4 \times 10^{-3}$ mol et $n(\mathrm{CN^-})_{\mathrm{dissous}} = 4 \times 10^{-3}$ mol. D'où $\boldsymbol{[\mathrm{CN^-}]_{\mathrm{initial}}} = \dfrac{4 \times 10^{-3}}{0{,}1} = \boldsymbol{4 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}}$.

• À l'équilibre,

	Ag^+ +	$2\,CN^-$ =	$[Ag(CN)_2]^-$
quantités initiales (mol)	$0,4 \times 10^{-3}$	4×10^{-3}	0
quantités à l'équilibre (mol)	ε	$3,2 \times 10^{-3}$	$0,4 \times 10^{-3}$

D'après la question **5.**, on sait que le nombre de moles de Ag^+ restant est négligeable ($[\mathrm{Ag^+}]_2 = 4{,}6 \times 10^{-20}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}} = \varepsilon$) ; d'après le tableau, on déduit :

$$\boldsymbol{[\mathrm{CN^-}]_{\text{équilibre}}} = \frac{3{,}2 \times 10^{-3}}{0{,}1} = \boldsymbol{3{,}2 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}}.$$

$$\boldsymbol{[[\mathrm{Ag(CN)_2}]^-]_{\text{équilibre}}} = \frac{0{,}4 \times 10^{-3}}{0{,}1} = \boldsymbol{4 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}}.$$

8. $K_D = \dfrac{(4{,}6 \times 10^{-20}) \times (3{,}6 \times 10^{-2})^2}{(4 \times 10^{-3})} = \mathbf{1{,}5 \times 10^{-20}}$

La valeur de K_D est très faible donc le complexe est très stable.

Complexation et précipitation

On considère 200 mL d'une solution de nitrate de diammine-argent I ($NO_3^- + [Ag(NH_3)_2]^+$) à 0,02 mol · L^{-1}.

1. Expliquez ce qu'il se passe si on ajoute progressivement une solution de chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$). **Données :** $K_S(AgCl) = 10^{-10}$; $pK_D([Ag(NH_3)_2]^+) = 7{,}2$.

2. On ajoute quelques gouttes de solution de chlorure de sodium à 0,25 mol · L^{-1} ; montrez qu'il se produit aussitôt un précipité de AgCl.

Solution

1. Il se produit : $[Ag(NH_3)_2]^+ = Ag^+ + 2\,NH_3$ (I).

Réaction totale : $Ag^+ + Cl^- = AgCl$ (II).

Lorsque que l'on ajoute une solution de chlorure de sodium, les ions Cl^- réagissent avec les ions Ag^+ (voir équation (II)) ; l'équilibre (I) est alors déplacé vers la droite (principe de Le Châtelier) et **le complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ disparaît peu à peu**.

2. On a un précipité de AgCl lorsque : $[Ag^+] \times [Cl^-] = 10^{-10}$. Juste avant la précipitation, on a encore, d'après (I) :

$$[NH_3] = 2 \times [Ag^+]$$

• Conservation de la matière : $0{,}02 = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2]^+$.

Le complexe étant très stable (K_D très faible), on peut considérer que : $[[Ag(NH_3)_2]^+] \approx 0{,}02$ mol · L^{-1}.

• $K_D = 10^{-7,2} = \dfrac{[Ag^+] \times [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = \dfrac{[Ag^+] \times (2 \times [Ag^+])^2}{0{,}02}$.

D'où $[Ag^+] = 6{,}8 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1} ; or $[Cl^-] = \dfrac{10^{-10}}{[Ag^+]}$ donc :

$[Cl^-] \approx 1{,}5 \times 10^{-7}$ mol · L^{-1}.

Conclusion : le précipité de AgCl apparaît dès que la concentration en ions Cl^- vaut $1{,}5 \times 10^{-7}$ mol · L^{-1} : il est donc immédiat.

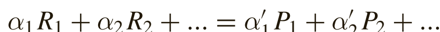
FICHE 27

Cinétique chimique

La cinétique chimique a pour objet d'étudier la vitesse des réactions possibles thermodynamiquement.

I Vitesses moyennes

Soit la réaction d'équation-bilan :



$$\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \ldots = \alpha'_1 P_1 + \alpha'_2 P_2 + \ldots$$

qui s'effectue à pression imposée constante et à la température T.

- **Vitesse moyenne de disparition**

Soient $n_{R_i(t_1)}$ et $n_{R_i(t_2)}$ les quantités de matière (en mol) du réactif R_i respectivement à l'instant t_1 et à l'instant $t_2 > t_1$. On appelle vitesse moyenne de disparition du réactif R_i pendant la durée $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$\boxed{\left(v_{moy}\right)_{R_i} = -\frac{\left(n_{R_i(t_2)} - n_{R_i(t_1)}\right)}{t_2 - t_1} = \frac{-\Delta n_{R_i}}{\Delta t}}$$

Le signe – est nécessaire pour obtenir une valeur positive de $\left(v_{moy}\right)_{R_i}$: en effet, n_{R_i} diminue au cours du temps. L'unité S.I. de la vitesse moyenne est la **mol · s^{-1}**.
Dans le cas où la réaction se fait **en phase homogène** (liquide ou gazeuse) avec un volume réactionnel ***V* constant**, on définit alors la vitesse moyenne volumique de disparition du réactif R_i :

$$\boxed{\left(v_{moy}\right)_{R_i} = -\frac{1}{V} \times \frac{\left(n_{R_i(t_2)} - n_{R_i(t_1)}\right)}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[R_i]}{\Delta t}} \quad \text{en mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$[R_i]$ est la concentration molaire du réactif R_i.

- **Vitesse moyenne de formation**

La vitesse moyenne de formation d'un produit P_i est, de façon analogue :

$$\boxed{(v_{moy})_{P_i} = \frac{(n_{P_i(t_2)} - n_{P_i(t_1)})}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n_{P_i}}{\Delta t}} \text{ en mol} \cdot \text{s}^{-1}.$$

La quantité n_{P_i} augmente au cours du temps.
En phase homogène avec un volume réactionnel V constant, la vitesse moyenne volumique de formation du produit P_i est :

$$\boxed{(v_{moy})_{P_i} = \frac{\Delta[P_i]}{\Delta t}} \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

II Vitesses instantanées

- **Vitesse instantanée de disparition**

La valeur instantanée de la vitesse s'identifie à la limite de la valeur moyenne de la vitesse lorsque $\Delta t \longrightarrow 0$.
Si la quantité de matière du réactif R_i varie de dn_{R_i} pendant la durée élémentaire dt, alors la vitesse instantanée de disparition du réactif R_i à l'instant t est :

$$\boxed{(v)_{R_i} = -\frac{dn_{R_i}}{dt}}$$

La vitesse volumique instantanée de disparition en phase homogène avec V constant est :

$$\boxed{(v)_{R_i} = -\frac{d[R_i]}{dt}}$$

- **Vitesse instantanée de formation**

Si la quantité de matière du produit P_i varie de dn_{P_i} pendant la durée élémentaire dt, alors la vitesse instantanée de formation du produit P_i à l'instant t est :

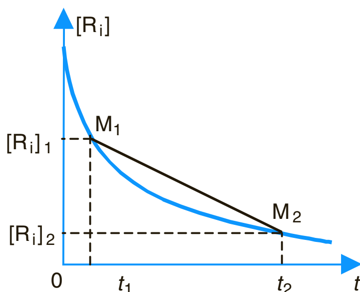
$$\boxed{(v)_{P_i} = \frac{dn_{P_i}}{dt}}$$

La vitesse volumique instantanée de formation, en phase homogène avec V constant, est :

$$\boxed{(v)_{P_i} = \frac{d[P_i]}{dt}}$$

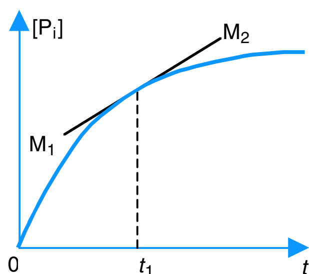
III Détermination graphique des vitesses

Les courbes ci-dessous représentent une évolution classique dans le temps de la concentration d'un réactif (exemple 1), d'un produit (exemple 2).



Exemple 1 :

La vitesse moyenne volumique de disparition de R_i est égale à l'opposé du coefficient directeur du segment de droite M_1M_2.



Exemple 2 :

La vitesse instantanée volumique de formation de P_i est égale au coefficient directeur du segment de droite M_1M_2 tangent à la courbe à l'instant t_1.

IV Vitesse de réaction

D'après la stœchiométrie de la réaction, on peut écrire :

$$\frac{(v)_{R_i}}{\alpha_i} = \frac{(v)_{P_i}}{\alpha'_i}$$

Les définitions précédentes des vitesses de disparition et de formation ont l'inconvénient d'être rapportées à une espèce chimique. Pour s'affranchir de cela, on définit la vitesse de réaction de façon unique grâce à l'avancement ξ de la réaction : $v = \frac{d\xi}{dt}$. On a alors :

$$\boxed{v = \frac{-1}{\alpha_i} \times \frac{dn_{R_i}}{dt} = \frac{1}{\alpha'_i} \times \frac{dn_{P_i}}{dt}} \quad \text{en mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

En phase gazeuse ou liquide homogène et à volume réactionnel V constant, la vitesse (volumique) de réaction est :

$$v = \frac{-1}{\alpha_i} \times \frac{d[R_i]}{dt} = \frac{1}{\alpha'_i} \times \frac{d[P_i]}{dt} \quad \text{en mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}.$$

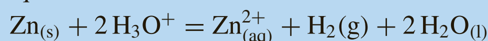
V Facteurs cinétiques

Les facteurs cinétiques permettent de faire varier la vitesse de réaction. En général, la vitesse de réaction augmente :

– Lorsque la concentration des réactifs en phase liquide ou gazeuse augmente ou lorsque la surface d'un réactif à l'état solide est grande.
– Lorsque la température augmente.

Facteurs cinétiques

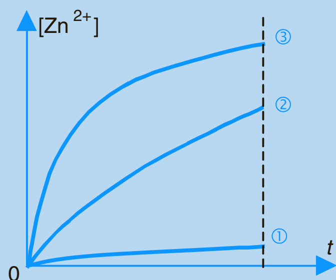
Un volume V d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration C est versé sur une masse $m = 1{,}0$ g de zinc solide. La température reste constante. La réaction a pour équation-bilan :



$$Zn_{(s)} + 2\,H_3O^+ = Zn^{2+}_{(aq)} + H_2(g) + 2\,H_2O_{(l)}$$

On réalise une série de trois expériences dans ces conditions avec du zinc en poudre, de la grenaille de zinc neuve et de la grenaille de zinc ancienne. La concentration de l'acide est $C = 0{,}50\ mol \cdot L^{-1}$.

L'allure des courbes $[Zn^{2+}]$ en fonction du temps est représentée ci-dessous :



1. Commentez leur allure

2.1. D'après l'allure de la courbe ③, indiquez comment varie la vitesse volumique instantanée de formation de Zn^{2+} ?

2.2. Calculez $[Zn^{2+}]$ à la fin de la réaction.On prend $V = 100$ mL et donne :
$M_{Zn} = 65{,}4\ g \cdot mol^{-1}$.

Solution

1. Lorsque le zinc est à l'état divisé (en poudre), à masse égale, sa surface réactive est grande ; le contact entre les réactifs (ions H_3O^+ en solution et $Zn_{(s)}$) est ainsi favorisé : la vitesse de réaction est élevée (courbe ③).

À l'état de grenaille (zinc en petits morceaux de formes irrégulières), la surface de la masse m de zinc est plus petite donc la vitesse de réaction est moindre que précédemment. La courbe ② correspond à la grenaille neuve.

En effet, lorsque la grenaille est ancienne, elle peut se recouvrir d'une couche de carbonate de zinc qui empêche fortement le contact entre les réactifs : la vitesse de la réaction est faible (courbe ①).

2.1. Le coefficient directeur de la tangente à la courbe ③ en chacun de ses points diminue lorsque t augmente : en d'autres termes, la vitesse volumique instantanée de formation de l'ion Zn^{2+} diminue au fur et à mesure que l'avancement ξ de la réaction augmente.

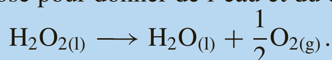
2.2. La quantité de matière initiale de zinc est : $n_{Zn} = \frac{m}{M_{Zn}} = 1{,}53 \times 10^{-2}$ mol et la quantité initiale des ions H_3O^+ est : $n_{H_3O^+} = C \times V = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol. Les ions H_3O^+ sont en excès. L'avancement maximal est $\xi_{max} = 1{,}53 \times 10^{-2}$ mol.

	$Zn_{(s)}$ +	$2\,H_3O^+_{(aq)}$ ⟶	$Zn^{2+}_{(aq)}$ +	$H_{2(g)}$ +	$2\,H_2O$
quantités initiales (mol)	$1{,}53 \times 10^{-2}$	$5{,}0 \times 10^{-2}$	0	0	excès
quantités à t en fonction de ξ	$1{,}53 \times 10^{-2} - \xi$	$5{,}0 \times 10^{-2} - 2\xi$	ξ	ξ	excès
quantités finales (mol)	0	$1{,}94 \times 10^{-2}$	$1{,}53 \times 10^{-2}$	ξ_{max}	excès

La concentration finale en ions Zn^{2+} est : $[\mathbf{Zn^{2+}}] = \frac{(n_{Zn^{2+}})_f}{V} = \mathbf{1{,}53 \times 10^{-1}\ mol \cdot L^{-1}}$.

Décomposition de l'eau oxygénée

En solution aqueuse, en présence d'un catalyseur, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (ou eau oxygénée) se décompose pour donner de l'eau et du dioxygène selon la réaction



$$H_2O_{2(l)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}\,.$$

À l'instant $t = 0$, on introduit dans un récipient maintenu à température constante une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}. Le volume réactionnel est constant.

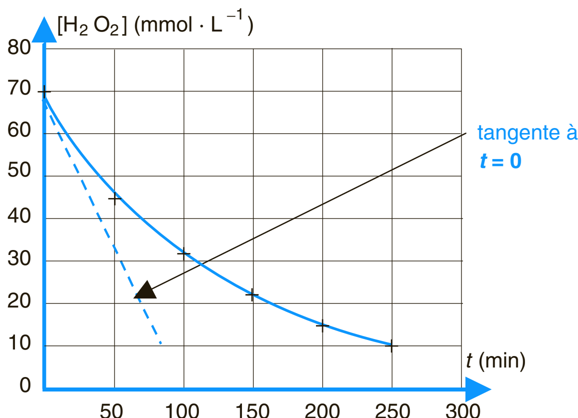
Les concentrations de l'eau oxygénée à différents temps sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

t (min)	50	100	150	200	250	300
$[H_2O_2]$(mmol · L^{-1})	68	46	32	22	15	10

Représentez la courbe $[H_2O_2] = f(t)$ et calculez la vitesse de disparition de l'eau oxygénée à $t = 0$. Que peut-on dire de la vitesse de disparition au cours de l'avancement de la réaction ?

Solution

1. Le graphe $[H_2O_2] = f(t)$ est représenté ci-dessous :



La vitesse volumique instantanée de disparition de H_2O_2 à $t = 0$ est par définition :

$$\left(v_{H_2O_2}\right)_0 = -\left(\frac{d[H_2O_2]}{dt}\right)_{t=0}.$$

C'est également l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe à $t = 0$. Le calcul donne :

$$\left(v_{H_2O_2}\right)_0 = \mathbf{0{,}66\ mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$$

(soit encore $1{,}1 \times 10^{-5}$ mol · L^{-1} · s^{-1}).
La courbe $[H_2O_2] = f(t)$ montre, qu'en valeur absolue, le coefficient directeur de la tangente en chaque point de la courbe diminue quand t augmente : la vitesse de disparition instantanée de l'eau oxygénée diminue lorsque la réaction se déroule.

FICHE 28

Lois cinétiques

I Ordre d'une réaction

- **Définitions**

Soit la réaction quasi-totale d'équation bilan :



$$\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \ldots \longrightarrow \alpha'_1 P_1 + \alpha'_2 P_2 + \ldots$$

qui s'effectue à pression imposée constante et à la température T.
Pour certaines réactions, la vitesse (volumique) de réaction peut s'écrire, en phase homogène :

$$v = -\frac{1}{\alpha_i}\frac{d[R_i]}{dt} = k[R_1]^a \times [R_2]^b \times [R_3]^c \ldots$$

la somme $(a + b + c + \ldots)$ est appelée **ordre global** de la réaction.
a : ordre partiel par rapport à R_1 ; b : ordre partiel par rapport à $R_2 \ldots$
a, b, c … sont des nombres positifs ou entiers ou fractionnaires.

Attention : Les valeurs de a, b, c … sont en général différents des nombres stœchiométriques α_1, α_2, $\alpha_3 \ldots$
k est la constante de vitesse de la réaction étudiée (sa valeur ne dépend que de la température T). La relation obtenue est la loi cinétique (ou loi de vitesse).

- **Temps de demi-réaction**

On le note $t_{1/2}$; c'est le temps pour lequel la concentration $[R_i]$ du réactif R_i est divisée par 2 à partir du début de la réaction. À $t = t_{1/2}$:

$$[R_i] = \frac{[R_i]_0}{2}$$

II Réactions d'ordre 1

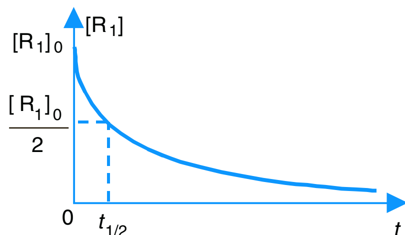
Dans ce cas, la loi cinétique par rapport au réactif R_1 s'écrit :

$$v = -\frac{1}{\alpha_1}\frac{d[R_1]}{dt} = k[R_1]$$

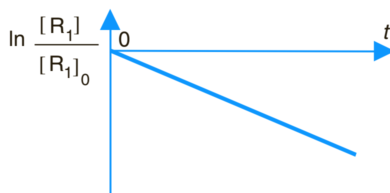
Pour le cas $\alpha_1 = 1$, la concentration du réactif R_1 évolue dans le temps suivant la relation :

$$[R_1] = [R_1]_0 \times e^{-kt}$$

À $t = 0$, $[R_1] = [R_1]_0$.



Fonction exponentielle décroissante du temps



Droite décroissante de coefficient directeur égal à $-k$

Remarque : dans ce type de loi, $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k}$ et $t_{1/2}$ est constant à température constante.

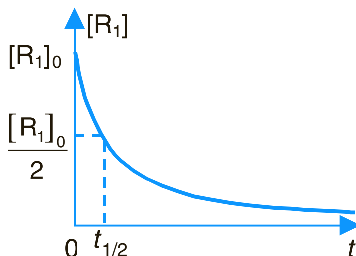
III Réactions d'ordre 2

Dans le cas où la loi cinétique par rapport au réactif R_1 s'écrit :

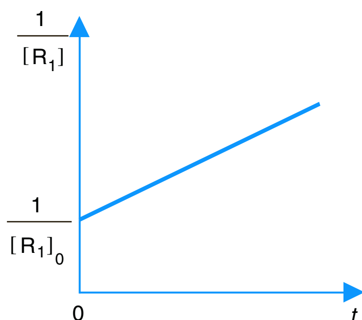
$$v = -\frac{1}{\alpha_1}\frac{d[R_1]}{dt} = k[R_1]^2$$

En prenant $\alpha_1 = 1$, la concentration du réactif R_1 évolue dans le temps suivant la relation :

$$\frac{1}{[R_1]} - \frac{1}{[R_1]_0} = kt$$



Fonction hyperbolique décroissante du temps.



Droite croissante de coefficient directeur égal à : k

Le temps de demi-réaction est :

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k[R_1]_0}}.$$

Les autres situations ne sont pas abordées ici, le calcul intégral se révélant parfois assez long.

IV Détermination expérimentale de l'ordre

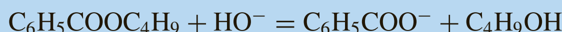
- **Méthode d'Ostwald**

Pour déterminer l'ordre partiel a par rapport à R_1, et si $v = k \times [R_1]^a \times [R_2]^b \times [R_3]^c \ldots$, on place $R_2, R_3 \ldots$ en excès pour qu'à chaque instant, $[R_2] \approx [R_2]_0$, $[R_3] \approx [R_3]_0, \ldots$ La loi cinétique se réécrit : $v = -\frac{1}{[R_1]} = k' \times [R_1]^a$ où k' est la constante de vitesse apparente de la réaction : $k' = [R_2]_0{}^b \times [R_3]_0{}^c \times \ldots$

Le tracé du graphe $\log(v) = f(\log[R_1])$ permet de trouver a : c'est le coefficient directeur de la droite obtenue.

- **Méthode des vitesses initiales**

Cette méthode est proposée dans le deuxième exercice de la fiche.



Le benzoate de butyle peut subir une réaction de saponification selon l'équation suivante à température constante :

$$C_6H_5COOC_4H_9 + HO^- = C_6H_5COO^- + C_4H_9OH$$

La réaction, quasi-totale, est du premier ordre par rapport à l'ester et du premier ordre par rapport à l'ion hydroxyde HO^-. Le volume réactionnel est constant et on part des conditions initiales suivantes (date $t = 0$ s) :
$[C_6H_5COOC_4H_9]_0 = [HO^-]_0 = C_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}.

1. Soit C la concentration en ions hydroxyde à un instant t et k la constante de vitesse de la réaction. Écrire l'expression littérale de la loi de vitesse de la réaction de saponification en fonction de C et de k.

2. Intégrez l'équation différentielle obtenue.

3. À l'instant $t' = 10$ min, on dose les ions hydroxyde restant dans la solution à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_1 = 1{,}0 \times 10^{-3}$mol · L^{-1} ; il faut verser un volume $V_1 = 7{,}2$ mL de la solution d'acide pour doser un échantillon de volume $V' = 10$ mL.
Calculez la constante de vitesse k de la réaction de saponification.

Solution

1. À chaque instant t de la réaction et d'après la stœchiométrie de la réaction, $[C_6H_5COOC_4H_9]_t = C_0 - [\text{alcool}]_t$.
De même, $[HO^-]_t = C_0 - [\text{alcool}]_t$.
Donc $[C_6H_5COOC_4H_9]_t = [OH^-]_t = C$.
Or, la loi cinétique de la réaction est : $v = k \times [C_6H_5COOC_4H_9] \times [HO^-]$ qui s'écrit aussi : $v = k \times C^2$.

2. Puisque $v = -\dfrac{dC}{dt}$, on a : $-\dfrac{dC}{dt} = k \times C^2$; il s'agit d'une forme différentielle qui se réécrit : $\dfrac{dC}{C^2} = -k \times dt$. L'intégration entre les dates $t = 0$ et t donne :

$$\int_{C_0}^{C} -\frac{dC}{C^2} = k\int_0^t dt \text{ soit : } \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \times t.$$

3. À l'équivalence de la réaction de dosage, $(n_{OH^-})_{\text{dosé}} = (n_{H_3O^+})_{\text{versé}}$, ce qui conduit à : $C = \dfrac{C_1 \times V_1}{V'} = 7{,}2 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1} à la date $t' = 10$ min. On en déduit :

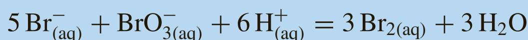
$$k = \frac{1}{t'} \times \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right).$$

Le calcul donne :

$$k = \frac{1}{10} \times \left(\frac{1}{7{,}2 \times 10^{-4}} - \frac{1}{1{,}0 \times 10^{-2}}\right) = \mathbf{1{,}3 \times 10^2\ mol^{-1} \cdot L \cdot min^{-1}}.$$

Méthodes des vitesses initiales

L'étude cinétique de la réaction quasi-totale :



$$5\,\mathrm{Br}^-_{(aq)} + \mathrm{BrO}^-_{3(aq)} + 6\,\mathrm{H}^+_{(aq)} = 3\,\mathrm{Br}_{2(aq)} + 3\,\mathrm{H_2O}$$

donne, pour la vitesse volumique de réaction, l'expression suivante :

$$v = k \times [\mathrm{BrO}_3^-]^a \times [\mathrm{Br}^-]^b \times \mathrm{H}^-]^c$$

On se propose de déterminer les ordres partiels a, b et c à partir de différentes expériences (les ordres initiaux seront supposés identiques aux ordres courants).
Une première étude avec des expériences faites à 0 °C montre que l'ordre de la réaction par rapport aux ions bromate est de 1.
Une deuxième étude avec d'autres expériences, faites à la même température, 0 °C, avec $[\mathrm{BrO}_3^-]_0 = 0,136\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, ont donné les résultats suivants :

	$[\mathrm{Br}^-]_0$ ($\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$)	$[\mathrm{H}^+]_0$ ($\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$)	Vitesse initiale v_0 ($\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}$)
Exp 1	0,108	0,100	$4,08 \times 10^{-5}$
Exp 2	0,143	0,100	$5,41 \times 10^{-5}$
Exp 3	0,108	0,120	$5,88 \times 10^{-5}$

Déterminez :
1. L'ordre initial par rapport aux ions bromure et l'ordre initial par rapport aux ions H^+.
2. La constante de vitesse k à 0 °C.

Solution

1. La loi de vitesse de la réaction s'écrit : $v = k[\mathrm{BrO}_3^-] \times [\mathrm{Br}^-]^b \times [\mathrm{H}^+]^c$.
À $t = 0$, on a $v_0 = k'[\mathrm{Br}^-]_0^b \cdot [\mathrm{H}^+]_0{}^c$ avec $k' = k[\mathrm{BrO}_3^-]_0$.
L'énoncé précise que les ordres à $t = 0$ sont les ordres de la réaction. On peut également écrire :

$$\ln(v_0) = \ln k' + b \times \ln([\mathrm{Br}^-]_0) + c \times \ln([\mathrm{H}^+]_0) \qquad \textbf{\{E\}}$$

Dans les expériences 1 et 2, $[\mathrm{H}^+]_0$ a la même valeur. En écrivant la relation **{E}** pour ces deux expériences et en soustrayant membre à membre, on a :
$\ln(v_0)_2 - \ln(v_0)_1 = b \times (\ln([\mathrm{Br}^-]_0)_2 - \ln([\mathrm{Br}^-]_0)_1)$, c'est-à-dire :

$$b = \left(\frac{\ln(v_0)_2 - \ln(v_0)_1}{\ln([\mathrm{Br}^-]_0)_2 - \ln([\mathrm{Br}^-]_0)_1}\right)$$

Le calcul donne : $\boldsymbol{b = 1{,}0}$.
En raisonnant de façon similaire avec les expériences 1 et 3 ($[Br^-]_0$ a la même valeur), on peut écrire :
$\ln(v_0)_3 - \ln(v_0)_1 = c \times (\ln([H^+]_0)_3 - \ln([H^+]_0)_1)$, c'est-à-dire :

$$c = \left(\frac{\ln(v_0)_3 - \ln(v_0)_1}{\ln([H^+]_0)_3 - \ln([H^+]_0)_1}\right)$$

Le calcul donne : $\boldsymbol{c = 2{,}0}$.
La loi cinétique de la réaction s'écrit donc :

$$\boldsymbol{v = k \times [BrO_3^-] \times [Br^-] \times [H^+]^2}.$$

L'ordre global de la réaction est donc égal à 4.

2. À $t = 0$, on exprime la constante de la réaction :

$$k = \frac{v_0}{[BrO_3^-]_0 \times [Br^-]_0 \times [H^+]_0^2}$$

À l'aide des concentrations données pour chaque expérience, on obtient successivement : $k_1 = 0{,}277\ \text{mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-3}$, $k_2 \approx k_3 = 0{,}278\ \text{mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-3}$. La valeur moyenne donne $\boldsymbol{k = 0{,}278}\ \text{mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-3}$.

FICHE 29

Mécanismes réactionnels

I Molécularité

- **Définitions**

Le plus souvent, une réaction résulte d'un ensemble de **réactions (ou actes) élémentaires** faisant intervenir des **intermédiaires réactionnels** n'apparaissant pas dans l'équation bilan de la réaction.
Le nombre d'espèces chimiques qui réagissent dans une réaction élémentaire est appelé **molécularité**.

> **Exemple :** la réaction élémentaire : $2\,HI_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$ possède une molécularité égale à 2 (2 molécules HI sont concernées).

- **Loi cinétique**

Pour une réaction élémentaire, l'ordre global est égal à la molécularité et l'ordre partiel par rapport à un réactif est le nombre de réactif concerné (règle de Van't Hoff).

> **Exemple :** la réaction élémentaire : $FeI^{2+} + I^- \longrightarrow Fe^{2+} + I_2^-$ possède une molécularité égale à 2 : son ordre global est 2 (et 1 par rapport à FeI^{2+} et I^-).
> La loi de vitesse s'écrit : $v = k[FeI^{2+}][I^-]$ si k est la constante de vitesse de l'acte élémentaire.

La vitesse de la réaction étudiée est liée aux vitesses des réactions élémentaires : la réaction élémentaire la plus lente est dite cinétiquement déterminante.

II État quasi stationnaire

Un intermédiaire réactionnel est une entité qui apparaît dans les étapes du mécanisme réactionnel : il est entièrement consommé à la fin de la réaction
Pour un intermédiaire réactionnel X_r très instable et très réactif, on admet que sa concentration garde une valeur sensiblement constante (et faible) au cours du temps,

donc $\frac{d[X_r]}{dt} = 0$ (sa vitesse de formation est égale à sa vitesse de disparition). Il s'agit de l'hypothèse de l'approximation de l'état quasi stationnaire (**AEQS**).
C'est généralement le cas pour les intermédiaires réactionnels radicalaires notés $X_r^{\bullet}$.

III Énergie d'activation

- **Loi d'Arrhenius**

Soit la réaction quasi-totale d'équation bilan :



$$R_1 + R_2 \longrightarrow \text{Produits}$$

Seule une partie des espèces R_1 et R_2 pouvant franchir un seuil d'énergie conduisent à la formation des produits : ce seuil (ou barrière) d'énergie est appelé **énergie d'activation** et se note E_a (en $kJ \cdot mol^{-1}$) : se rapporter à la figure 1.
La loi d'Arrhenius (de nature expérimentale) fournit une relation entre la constante de vitesse k et E_a à la température T :

$$\boxed{k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}}$$

A est le facteur pré-exponentiel : il ne dépend pas de T dans cette loi et s'exprime avec la même unité que celle de k.
R : constante des gaz parfaits.
On admettra que pour un certain domaine de température, l'énergie d'activation E_a est constante. Lorsque T augmente, k augmente (avec $E_a > 0$) donc la vitesse de réaction augmente.

Le tracé du graphe $\ln(k)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite décroissante de coefficient directeur : $-\frac{E_a}{R}$, ce qui permet de calculer E_a (figure 2).

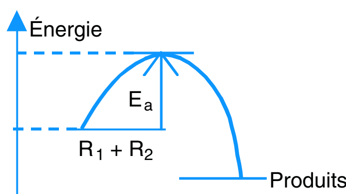


Figure 1

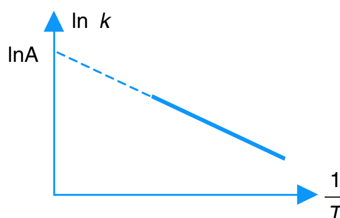
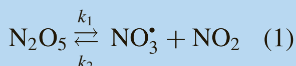


Figure 2

Décomposition de N_2O_5

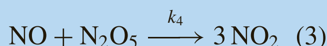
Le mécanisme de décomposition du pentoxyde de diazote N_2O_5 est le suivant



$$N_2O_5 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NO_3^{\bullet} + NO_2 \quad (1)$$



$$NO_3^{\bullet} + NO_2 \xrightarrow{k_3} NO_2 + O_2 + NO \quad (2)$$



$$NO + N_2O_5 \xrightarrow{k_4} 3\,NO_2 \quad (3)$$

1. Précisez la molécularité pour chaque réaction élémentaire et donnez le bilan de la réaction.
2. Exprimez la vitesse de formation de O_2 en fonction de $[N_2O_5]$ et de k_l, k_2 et k_3. Utilisez une hypothèse classique à préciser. Déduisez de ce qui précède la vitesse de décomposition de N_2O_5.

Solution

1. La molécularité de la réaction élémentaire (1) est égale à 1 (la molécule N_2O_5 est seule concernée). La molécularité de la réaction élémentaire (2) est égale à 2 (les deux espèces $NO_3^{\bullet}$ et NO_2 réagissent). La molécularité de la réaction élémentaire (3) est égale à 2 (les deux espèces NO et N_2O_5 réagissent). L'équation bilan de la réaction de dissociation est obtenue en faisant (1) + (2) + (3) :



$$2\,N_2O_5 \xrightarrow{k} 4\,NO_2 + O_2 \ (\mathbf{A})$$

2. D'après la réaction élémentaire (2) la vitesse de formation de O_2 s'écrit :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_3[NO_3^{\bullet}][NO_2] \ (\mathbf{E}).$$

D'après (1), $NO_3^{\bullet}$ est formé avec la constante de vitesse k_1 par la réaction directe et est consommé par la réaction inverse avec la constante de vitesse k_2. D'après (2), $NO_3^{\bullet}$ est consommé avec la constante de vitesse k_3.

$$\frac{d[NO_3^{\bullet}]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_2[NO_3^{\bullet}][NO_2] - k_3[NO_3^{\bullet}][NO_2].$$

On applique l'hypothèse de l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) à l'intermédiaire réactionnel $NO_3^{\bullet}$ donc $\frac{d[NO_3^{\bullet}]}{dt} = 0$ ce qui conduit à $[NO_3^{\bullet}][NO_2] = \frac{k_1}{k_2 + k_3}[N_2O_5]$.

En remplaçant dans l'égalité (**E**), $\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_3 \times k_1}{k_2 + k_3}[N_2O_5]$.

D'après l'équation bilan (**A**), $-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[N_2O_5]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[O_2]}{\mathrm{d}t}$, donc la vitesse de décomposition s'écrit $-\frac{\mathrm{d}[N_2O_5]}{\mathrm{d}t} = 2\frac{\mathrm{d}[O_2]}{\mathrm{d}t} = \frac{2 \times k_3 \times k_1}{k_2 + k_3}[N_2O_5]$.

En posant $k = \frac{2 \times k_3 \times k_1}{k_2 + k_3}$, on a finalement une loi cinétique d'ordre 1 :

$$v = -\frac{\mathrm{d}[N_2O_5]}{\mathrm{d}t} = k[N_2O_5].$$

Loi d'Arrhenius

À 280 °C, le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 se dissocie totalement selon la réaction :



$$SO_2Cl_{2(g)} = SO_{2(g)} + Cl_{2(g)}$$

Des résultats expérimentaux montrent que la loi cinétique est d'ordre 1. Les temps de demi-réaction obtenus pour deux températures d'étude sont les suivants : $(t_{1/2})_1 =$ 187,00 min à $\theta_1 = 280$ °C et $(t_{1/2})_2 = 4{,}21$ min à $\theta_2 = 330$ °C. Calculez l'énergie d'activation E_a de la réaction en admettant que E_a est constante dans le domaine de température étudié.

Donnée : constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$.

Solution

À l'aide de la loi d'Arrhenius (exprimée aux températures T_1 et T_2 en K), on écrit :

$$\frac{k_2}{k_1} = \mathrm{e}^{-\frac{E_a}{R}\times\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} \text{ soit } -\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \text{ donc } E_a = \frac{-R \times \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Pour une loi cinétique d'ordre 1, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la réaction et la constante de vitesse k sont reliés par : $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$. Donc : $\frac{k_2}{k_1} = \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}$.

Le calcul de l'énergie d'activation donne :

$$E_a = \frac{-R \times \ln\left(\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \mathbf{210{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}}.$$

FICHE 30

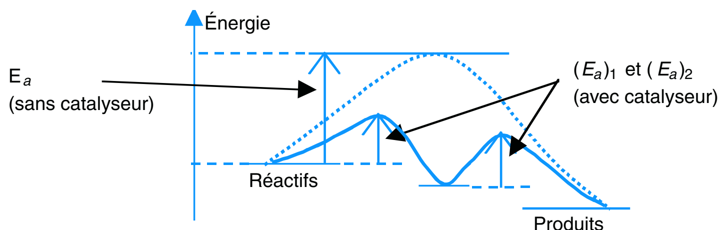
Catalyse

I Définitions

La catalyse d'une réaction a pour objectif d'augmenter la vitesse d'une réaction possible thermodynamiquement. On emploie à cette fin des substances appelées catalyseurs.
La catalyse est homogène si le catalyseur et les constituants de la réaction sont dans la même phase (en solution, en phase gazeuse), hétérogène dans le cas contraire (catalyseur solide comme Pt, Ni, Fe…).

II Propriétés des catalyseurs

L'emploi d'un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel en abaissant l'énergie globale d'activation E_a de la réaction ce qui augmente, à T donnée, la valeur de la constante de vitesse k.

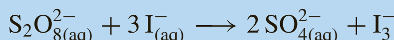


- Un catalyseur n'apparaît pas dans l'équation-bilan de la réaction et se retrouve intact en fin de réaction.
- En phase homogène, l'activité catalytique est d'autant plus grande que la concentration en catalyseur est élevée ; si le catalyseur est solide, son activité catalytique est d'autant plus grande que sa surface est grande (on l'utilise à l'état divisé ou sous forme de toiles…) car la réaction se déroule à sa surface.
- Employé dans un équilibre chimique, un catalyseur ne modifie pas la composition de l'équilibre : celui-ci est simplement atteint plus rapidement.
- Un catalyseur est sélectif : il permet d'orienter le milieu réactionnel vers certains produits et pas vers d'autres.
- Certains corps sont des poisons des catalyseurs (exemple : le monoxyde de carbone CO est un poison du fer qui est un catalyseur employé dans la synthèse de l'ammoniac $NH_{3(g)}$).

Remarque : Il existe un cas particulier, celui de certaines réactions auto-catalytiques (ou auto-accélérées) : un des produits de la réaction augmente la vitesse de réaction v qui passe alors par un maximum.

Catalyse homogène

Les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ oxydent les ions iodure I^- selon une réaction totale et lente en milieu aqueux, de constante de vitesse k, et d'équation **(E)** :



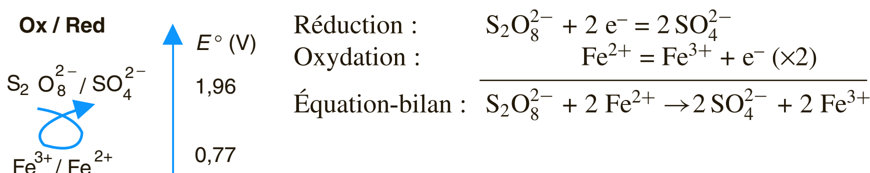
$$S_2O^{2-}_{8(aq)} + 3\,I^-_{(aq)} \longrightarrow 2\,SO^{2-}_{4(aq)} + I_3^-$$

Cette réaction est catalysée par la présence d'ions Fe^{2+}. Donnez une explication en faisant intervenir deux réactions dont on écrira les équations.

Données : $E^0_{S_2O_8^-/SO_4^{2-}} = 1{,}96$ V ; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ V ; $E^0_{I_3^-/I^-} = 0{,}54$ V.

Solution

La première réaction correspond à l'oxydation des ions Fe^{2+} par $S_2O_8^{2-}$. La règle du « gamma » est appliquée :



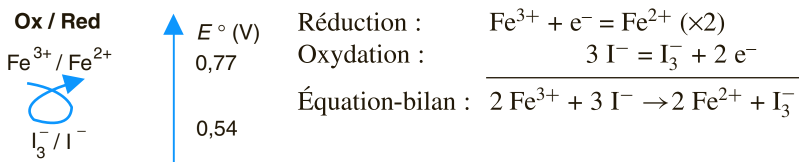
Réduction : $S_2O_8^{2-} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}$

Oxydation : $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ (×2)

Équation-bilan : $S_2O_8^{2-} + 2\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,SO_4^{2-} + 2\,Fe^{3+}$

Cette réaction consomme le catalyseur (ions Fe^{2+}).

La deuxième réaction correspond à l'oxydation des ions I^- par Fe^{3+}. En appliquant à nouveau la règle du « gamma » :



Réduction : $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ (×2)

Oxydation : $3\,I^- = I_3^- + 2\,e^-$

Équation-bilan : $2\,Fe^{3+} + 3\,I^- \rightarrow 2\,Fe^{2+} + I_3^-$

Cette réaction **régénère** le catalyseur (ions Fe^{2+}).

En sommant les deux équations-bilan, on retrouve l'équation **(E)**.

Le mécanisme réactionnel de la réaction catalysée est nécessairement différent de la réaction envisagée sans catalyseur : celle-ci, lente, est alors remplacée par deux réactions rapides sans modification du bilan.

Une des conditions de la catalyse rédox est que le catalyseur Fe^{2+} doit appartenir à un couple rédox dont le potentiel standard $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ est :

$$E^0_{I_3^-/I^-} < E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} < E^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}.$$

Symboles et noms des éléments

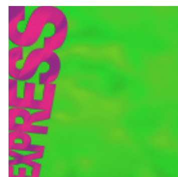
Classés en fonction de la valeur de leur numéro atomique *Z*.

Z	Symbole	Nom	Z	Symbole	Nom	Z	Symbole	Nom
1	H	Hydrogène	36	Kr	Krypton	71	Lu	Lutétium
2	He	Hélium	37	Rb	Rubidium	72	Hf	Hafnium
3	Li	Lithium	38	Sr	Strontium	73	Ta	Tantale
4	Be	Béryllium	39	Y	Yttrium	74	W	Tungstène
5	B	Bore	40	Zr	Zirconium	75	Re	Rhénium
6	C	Carbone	41	Nb	Niobium	76	Os	Osmium
7	N	Azote	42	Mo	Molybdène	77	Ir	Iridium
8	O	Oxygène	43	Tc	Technétium	78	Pt	Platine
9	F	Fluor	44	Ru	Ruthénium	79	Au	Or
10	Ne	Néon	45	Rh	Rhodium	80	Hg	Mercure
11	Na	Sodium	46	Pd	Palladium	81	Tl	Thallium
12	Mg	Magnésium	47	Ag	Argent	82	Pb	Plomb
13	Al	Aluminium	48	Cd	Cadmium	83	Bi	Bismuth
14	Si	Silicium	49	In	Indium	84	Po	Polonium
15	P	Phosphore	50	Sn	Étain	85	At	Astate
16	S	Soufre	51	Sb	Antimoine	86	Rn	Radon
17	Cl	Chlore	52	Te	Tellure	87	Fr	Francium
18	Ar	Argon	53	I	Iode	88	Ra	Radium
19	K	Potassium	54	Xe	Xénon	89	Ac	Actinium
20	Ca	Calcium	55	Cs	Césium	90	Th	Thorium
21	Sc	Scandium	56	Ba	Baryum	91	Pa	Protactinium
22	Ti	Titane	57	La	Lanthane	92	U	Uranium
23	V	Vanadium	58	Ce	Cérium	93	Np	Neptunium
34	Cr	Chrome	59	Pr	Praséodyme	94	Pu	Plutonium
25	Mn	Manganèse	60	Nd	Néodyme	95	Am	Américium
26	Fe	Fer	61	Pm	Prométhium	96	Cm	Curium
27	Co	Colbalt	62	Sm	Samarium	97	Bk	Berkélium
28	Ni	Nickel	63	Eu	Europium	98	Cf	Californium
29	Cu	Cuivre	64	Gd	Gadolinium	99	Es	Einsteinium
30	Zn	Zinc	65	Tb	Terbium	100	Fm	Fermium
31	Ga	Gallium	66	Dy	Dysprosium	101	Md	Mendelevium
32	Ge	Germanium	67	Ho	Holmium	102	No	Nobelium
33	As	Arsenic	68	Er	Erbium	103	Lr	Lawrencium
34	Se	Selenium	69	Tm	Thulium			
35	Br	Brome	70	Yb	Ytterbium			

Index

Les chiffres indiqués renvoient aux numéros des fiches

EXPRESS SCIENCES



Richard MAUDUIT
Éric WENNER

Chimie générale
en 30 fiches

Des principes aux applications

Comment aller à l'essentiel, comprendre les méthodes et les démarches avant de les mettre en application ?

Conçue pour faciliter aussi bien l'apprentissage que les révisions, la collection « **EXPRESS** » vous propose une présentation simple et concise de la Chimie générale en **30 fiches pédagogiques**.

Chaque fiche comporte :

- les **idées clés** à connaître,
- la **méthode** à mettre en œuvre,
- des **applications** sous forme d'exercices corrigés.

Richard Mauduit et Éric Wenner
sont professeurs au lycée Robert Schuman (Le Havre).

Contenu :

Atomistique
Grandeurs chimiques et réaction
Thermodynamique chimique
Équilibres chimiques
Généralités sur le dosage d'une espèce chimique
Acides et bases
Oxydoréduction
Composition et traitement des eaux
Solubilité et précipitation
Conductimétrie
Complexation
Cinétique chimique

BTS des filières techniques et industrielles

ISBN 978-2-10-053948-2
www.dunod.com
DUNOD